

Synthese neuartiger Zinkverbindungen unter Verwendung N, N'-chelatisierender Liganden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Tamara Eisenmann

geboren in Taschkent

Fakultät für Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2007 bis April 2010 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz in der Fakultät für Chemie der Universität Paderborn sowie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 16.11.2010

Referent: Prof. Dr. Stephan Schulz

Korreferent: Prof. Dr. Matthias Epple

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Jansen

Für meine Familie

*Das Leben ist kurz,
die Wissenschaft unendlich.*

Hippokrates (460 - 377 v. Chr.)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1. Einleitung	1
1.1 Amidinate. Synthese, Struktur und Bindungsmodi	1
1.2 β -Diketiminat. Synthese, Struktur und Bindungsmodi	5
1.3 CO ₂ als C1-Synthesebaustein	9
2. Ziel der Arbeit	13
3. Theoretischer Teil	15
3.1. Darstellung von Mono- und Bisamidinatkomplexen des Zinks	15
3.1.1 Alkanabspaltungsreaktion	15
3.1.2 Carbodiimidinsertionsreaktion	16
3.1.3 Salzeliminierungsreaktion	17
3.1.4 Diskussion der Ergebnisse	18
3.2 Darstellung von β -Diketiminatkomplexen des Zinks	24
3.2.1 Darstellung von MesnacnacZnX	24
3.3 Reaktivitätsuntersuchung von MesnacnacZnX	28
3.3.1 Reduktionsreaktionen	28
3.3.2 Alkanabspaltungsreaktionen	32
3.4 Darstellung des Hydridkomplexes MesnacnacZnH	36
3.5 Reaktivitätsuntersuchung von MesnacnacZnH	41
3.5.1 Insertionsreaktionen mit Heterokumulenen X= C =Y	41
3.5.2 Substitutionsreaktionen	49
4. Zusammenfassung und Ausblick	51
5. Experimenteller Teil	55
5.1 Arbeitstechniken	55
5.2 Analytik	55
5.3 Analysemethoden	56
5.3.1 NMR-Spektroskopie	56
5.3.2 IR-Spektroskopie (Infrarotspektroskopie)	61

5.3.3 Röntgenstrukturanalyse.....	63
5.4 Verwendete Chemikalien.....	65
5.5 Synthese von Zinkamidinatkomplexen.....	67
5.5.1 Darstellung von Li-Amidinatkomplexen LLi	67
5.5.1.1 Darstellung von Li[^t BuC(N ⁱ Pr) ₂] 1	67
5.5.1.2 Darstellung von Li[^t BuC(NCy) ₂] 2	68
5.5.2 Darstellung von Amidinatzinkhalogeniden LZnX.....	69
5.5.2.1 Darstellung von [{ ^t BuC(N ⁱ Pr) ₂ }ZnCl] ₂ 3	69
5.5.2.2 Darstellung von [{ ^t BuC(NCy) ₂ }ZnCl] ₂ 4	70
5.5.2.3 Darstellung von [{ ^t BuC(N ⁱ Pr) ₂ }ZnBr] ₂ 5	71
5.5.2.4 Darstellung von [{ ^t BuC(NCy) ₂ }ZnBr] ₂ 6	72
5.5.2.5 Darstellung von { ^t BuC(NCy) ₂ }ZnBr ₂ Li(OEt) ₂ 7	73
5.5.3 Darstellung von Bisamidinatzinkkomplexen L ₂ Zn	74
5.5.3.1 Darstellung von [^t BuC(N ⁱ Pr) ₂] ₂ Zn 8	75
5.5.3.2 Darstellung von [^t BuC(NCy) ₂] ₂ Zn 9	76
5.6 Synthese von β-Diketiminatzinkkomplexen L'ZnX und L' ₂ Zn.....	77
5.6.1 Darstellung von MesnacnacZnMe 10	77
5.6.2 Darstellung von MesnacnacZnCl 11	78
5.6.3 Darstellung von MesnacnacZnI 12	80
5.6.4 Darstellung von Mesnacnac ₂ Zn 13	81
5.6.5 Darstellung von β-Diketiminatzinkalkoxidkomplexen	82
5.6.5.1 Darstellung von MesnacnacZnOMe 14	83
5.6.5.2 Darstellung von MesnacnacZnOEt 15	84
5.6.5.3 Darstellung von MesnacnacZnO ⁱ Pr 16	85
5.6.6 Darstellung von MesnacZnH 17a , 17b	86
5.6.7 Darstellung von MesnacnacZnCHO ₂ 18	89
5.6.8 Darstellung von MesnacnacZnCH(ⁱ PrN) ₂ 19	90
5.6.9 Darstellung von MesnacnacZnOCHN(^t Bu) 20	91
5.6.10 Darstellung von MesnacnacZnSb(SiMe ₃) ₂ (^t BuPy) 21	92
6. Literaturverzeichnis	95
7. Danksagung.....	103
8. Anhang.....	105
8.1 Kristallographische Daten.....	105

8.1.1. [^t BuC(N ⁱ Pr) ₂] ₂ ZnCl] ₂ 3	105
8.1.2 [^t BuC(NCy) ₂] ₂ ZnCl] ₂ 4	108
8.1.3 [^t BuC(N ⁱ Pr) ₂] ₂ ZnBr] ₂ 5	111
8.1.4 { ^t BuC(NCy) ₂] ₂ ZnBr ₂ Li(OEt) ₂ 7	113
8.1.5 { ^t BuC(NCy) ₂] ₂ Zn 9	116
8.1.6 MesnacnacZnI 12	120
8.1.7 Mesnacnac ₂ Zn 13	123
8.1.8 MesnacnacZnOMe 14	126
8.1.9 MesnacnacZnOEt 15	129
8.1.10 MesnacnacZnO ⁱ Pr 16	132
8.1.11 MesnacnacZnH 17a, 17b	135
8.1.13 MesnacnacZnCHO ₂ 18	142
8.1.14 MesnacnacZnCH(ⁱ PrN) ₂ 19	146
9. DFT-Rechnungen	149
9.1 MesnacnacZnMe 10	149
10. Verbindungsverzeichnis	153
11. Publikationen	155
12. Lebenslauf	157
ERKLÄRUNG	159

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)	Me	Methyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Cy	Cyclohexyl	nacnacH	1,3-Diketimin
d	Dublett	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
dd	Dublett von Dubletts	Ph	Phenyl
detp	2,6-Diethylphenyl	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
DFT	Dichte Funktional Theorie	ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl	^t BuPy	4- <i>tert</i> -Butylpyridin
dmap	4-Dimethylaminopyridin	ppm	parts per million
Et	Ethyl	q	Quartett
Et ₂ O	Diethylether	R	organischer Ligand
h	Stunde	RT	Raumtemperatur
Hz	Hertz	s	Singulett
IR	Infrarot	sep	Septett
J	Kopplungskonstante	t	Triplett
L	Ligand	THF	Tetrahydrofuran
m	Multiplett	vgl.	vergleiche
M	Metall	v	Wellenzahl
η	Viskosität	z. B.	zum Beispiel

1. Einleitung

1.1 Amidinate. Synthese, Struktur und Bindungsmodi

N, N'-chelatisierende organische Liganden wie Formamidinate^[1], Guanidinate^[1,2], Amidinate^[3-5] und β -Diketiminat^[6] stehen seit vielen Jahren im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen.

Monoanionische Amidinatliganden mit der allgemeinen Formel $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ sind isovalenzelektronische Stickstoffanaloge des Carboxylatanions $[\text{RCO}_2]^-$. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl an Amidinatkomplexen sowohl mit Übergangs- bzw. Hauptgruppenmetallen als auch mit Actinoiden und Lanthanoiden synthetisiert und strukturell charakterisiert.^[3,5,7] Die wesentlichen Vorzüge dieser Liganden, die sie für komplexchemische Untersuchungen interessant machen, bestehen in der relativ einfachen Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften durch die Variation der organischen Reste (R, R').^[8,9] Die Abbildung 1.1 zeigt die allgemeine Strukturformel des Amidinatliganden.

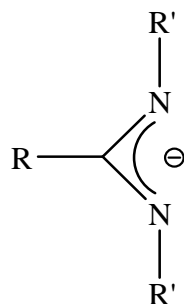
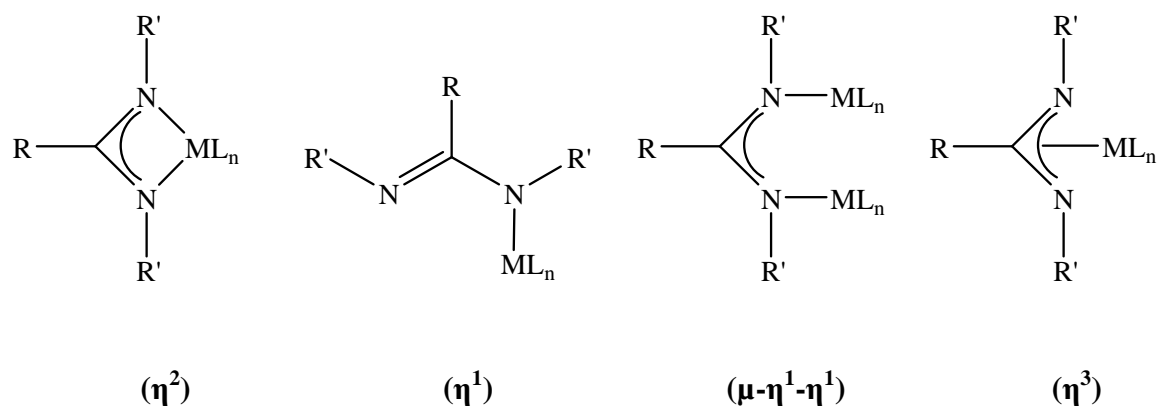
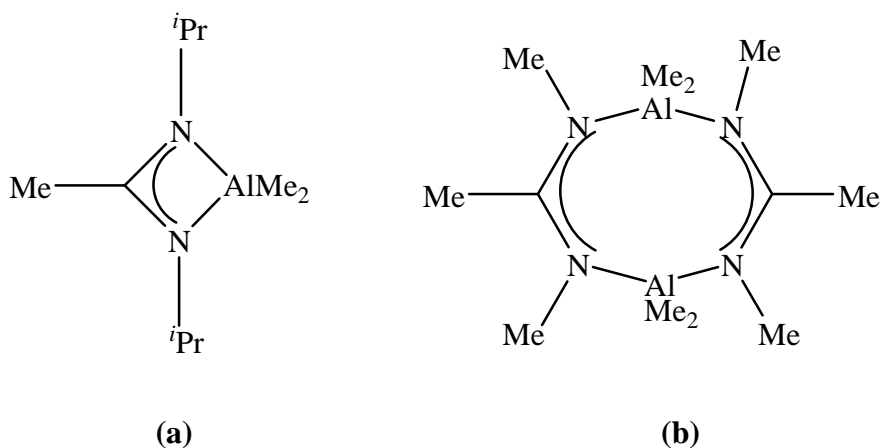


Abb. 1.1 Grundstruktur des Amidinatliganden.^[3,4,5]

Amidinatliganden binden entweder monodentat (η^1) als Zweielektronendonorligand, verbrückend (μ - η^1 - η^1) oder chelatisierend (η^2) als Vierelektronendonorligand unter Bildung von σ -Metall-Stickstoffbindungen an das Metallzentrum (Abb.1.2).^[7,10] Zudem gibt es Beispiele von π -gebundenen (η^3) Amidinatliganden, z. B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ru}\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\})\text{RuBr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$.^[10]

Abb. 1.2 Koordinationsmodi der Amidinatliganden an ein Metallkomplexfragment ML_n .^[3,10,11]

Der sterische Anspruch der organischen Substituenten (R, R') des Amidinatliganden führt zu unterschiedlichen Koordinationsmodi. Die chelatisierende Form wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie z. B. t Bu oder i Pr, welche eine konvergente Orientierung der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom begünstigen, bevorzugt. Die verbrückende Form tritt hingegen bei den Liganden mit kleinen Substituenten, wie z. B. Me auf, welche infolge des geringeren räumlichen Anspruchs zu größeren Winkeln (N-C-N) und daraus resultierender niedriger Ringspannung führen und somit die parallele Koordination zweier Metalle erleichtern.^[3] Beispiele für den oben beschriebenen Sachverhalt sind der Chelatkomplex $[Me_2Al(N^iPr)_2CMe]^{[11]}$ mit sterisch anspruchsvollen i Pr-Gruppen und der verbrückte zweikernige Amidinatkomplex $[Me_2Al(NMe)_2CMe]_2^{[12]}$ mit den weniger anspruchsvollen Methyl-Gruppen (Abb. 1.3).

Abb. 1.3 Festkörperstruktur der Amidinatkomplexe $[Me_2Al(N^iPr)_2CMe]$ **(a)** und $[Me_2Al(NMe)_2CMe]_2$ **(b)** in Abhängigkeit von Substitutionsmuster.^[12,13]

Während in der Vergangenheit eine Vielzahl metallorganischer Amidinatkomplexe von *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Block-Metallen synthetisiert wurde, waren entsprechende Zinkamidinatkomplexe nahezu unbekannt.^[1,3-5] In der Literatur wurde vereinzelt über Formen von Formamidinat-^[14,15], Benzamidinat-^[16] und Boramidinatkomplexen^[17] des Zinks berichtet. Vor kurzem zeigten die Untersuchungen in der Arbeitsgruppe Schulz überraschende Reaktionen zwischen ZnMe_2 und $\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2$.^[18] Im Gegensatz zur erwarteten Insertionsreaktion unter Bildung chelatisierender oder verbrückender Komplexe, wie sie z. B. bei den entsprechenden Reaktionen mit AlMe_3 beobachtet wurde,^[19] kommt es zur Bildung eines Produktgemisches, aus dem die mehrkernige Zinkamidinatkomplexe **(a)** $[(\text{MeZn})_2\{\text{C}^i\text{PrN}(\text{CN}^i\text{Pr})_2\}(\text{N}^i\text{PrN}(\text{CN}^i\text{Pr})_2)]$, **(b)** $[(\text{MeZn})_4\{\text{C}^i\text{PrN}(\text{CN}^i\text{Pr})_4\}]$ und **(c)** $[(\text{MeZn})_4\{\text{C}^i\text{PrN}(\text{CN}^i\text{Pr})_4\}]$ isoliert werden konnten (Abb. 1.4).^[18]

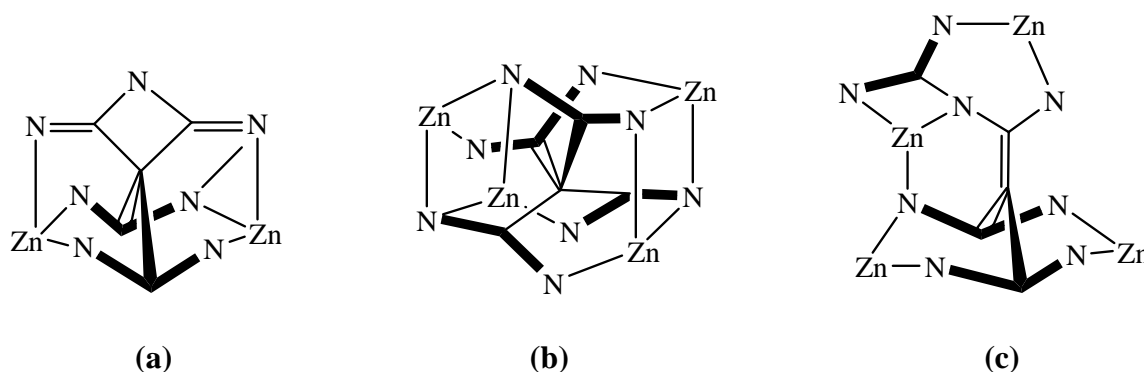


Abb. 1.4 Die Zinkamidinatkomplexe **(a)** - **(c)**. Die ^iPr - und Me-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.^[18]

Parallel zu dieser Arbeit synthetisierte *Nimitsiriwat et al.* einige Zinkamidinatkomplexe wie die monomere Verbindung $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2\text{ZnCl}(\text{thf})]$, den $(\mu\text{-Cl})_2$ -verbrückten dimeren Komplex $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2\text{Zn}(\mu\text{-Cl})]_2$ und den Monomer $[\text{tBuC}(\text{NDipp})_2\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]$, wobei ihr Ziel die Darstellung einkerniger Komplexe war, die als potentielle „single-site“-Katalysatoren fungieren sollten.^[20] Die Studien über die katalytische Aktivität dieser Verbindungen stehen allerdings noch aus.

Amidinatkomplexe finden immer häufiger Anwendung in der homogenen Katalyse. Traditionell werden in der metallorganischen homogenen Katalyse anionische Cyclopentadienylliganden und neutrale Phosphanliganden eingesetzt. Die Nachteile der Cyclopentadienylliganden liegen jedoch in ihrer vergleichsweise geringeren sterischen und elektronischen Flexibilität, so dass seit Beginn der neunziger Jahre das Interesse an der Entwicklung neuer Ligandsysteme wuchs. Aufgrund der bereits erwähnten einfachen

Einstellung der sterischen und elektronischen Eigenschaften wurden Amidinatkomplexe erfolgreich bei der Olefinpolymerisation (z. B. $[\text{MeCC}(\text{NCy})_2]_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$),^[21] $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{VR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$),^[22] $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{Cp}^*\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$),^[23] $[\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NR})_2]_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr; X} = \text{Cl, Me; R}' = \text{H, Me; R} = \text{CH}_3, \text{SiMe}_3$)^[24]), Lactidpolymerisation (z. B. $\text{L}_2\text{Y}(\text{OC}_6\text{H}_2^i\text{Bu}_2\text{Me})$), $[\text{LY}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]_2(\text{thf})]$ und $[\text{L}_2\text{EtY N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2]$, $\text{L} = \text{R C}(\text{NR}')_2$, $\text{R} = \text{Ph, Tol, R}' = \text{TMS, Dipp, Detp}$),^[25] und Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton (z. B. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2 \text{Ln}(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Yb}$))^[26] eingesetzt. *Sanchez-Barba et al.* berichteten im Jahr 2009 über Amidinat-zinkamidkomplexe und ihre Anwendung bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton. Die Amidinat-Einheit koordiniert in diesem Fall monodentat an ein zentrales Zink-Atom, wobei der nucleophile aliphatische Amid-Rest als Initiator wirkt.^[27]

Neben den katalytischen Anwendungen werden die Amidinatkomplexe des Zinks als mögliche Precursoren für CVD (Chemical Vapour Deposition)^[7,28-30] und ALD (Atomic Layer Deposition)^[29-31] in Betracht gezogen. Beim CVD-Verfahren werden die Precursoren mittels eines Trägergases zum Reaktor transportiert und an einem geheizten Substrat zersetzt. Das ALD-Verfahren ist ein modifiziertes CVD-Verfahren zur kontrollierten Abscheidung atomlagendünner Materialfilme. Die Precursoren werden, im Unterschied zum CVD-Prozess, zeitlich versetzt in die Reaktionskammer eingelassen und die Materialfilme in einem selbstlimitierenden Prozess gewachsen. Während die Precursoren dabei leicht flüchtig und thermisch stabil sein müssen, sollten die Nebenprodukte unreaktiv sein. Die Variation der Substitutionsmuster der Amidinatliganden ermöglicht die Darstellung flüchtiger, thermisch stabiler Amidinatkomplexe, welche erfolgreich als Precursoren sowohl in CVD- ($\text{Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ln}$) als auch in ALD-Verfahren ($\text{Fe, Zr, Co, Ni, Cu}$) für die Abscheidung entsprechender Metallnitride und Metalloxide verwendet werden.^[28-31]

1.2 β -Diketiminat. Synthese, Struktur und Bindungsmodi

Eine weitere Klasse der N, N'-Chelatliganden, die in der letzten Zeit neben den Amidinat-Liganden immer größere Aufmerksamkeit erlangte, sind die β -Diketiminatliganden (nacnac-Liganden)^[6]. Auch ihr sterischer und elektronischer Anspruch kann über einen weiten Bereich eingestellt werden. Demzufolge sind von fast allen Metallen des Periodensystems entsprechende Komplexverbindungen bekannt, inklusive Hauptgruppen-^[32-38], Übergangsmetall-^[39,40], Lanthanoid-^[41,42] und Actinoidkomplexen.^[43,44]

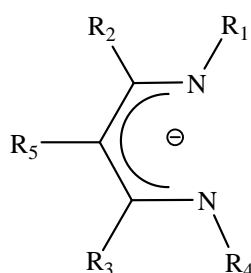


Abb. 1.5 Allgemeine Struktur der nacnac-Liganden.^[6]

Durch Verwendung von unterschiedlichen Resten $R_1 - R_5$ können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden gezielt eingestellt werden. Die nacnac-Liganden können sowohl als zweizähniger chelatisierender (η^2) Vierelektronendonator oder auch als einzähniger verbrückender ($\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$) Zweielektronendonator an das Metallzentrum binden. In wenigen Ausnahmefällen kann das Metallfragment L_nM auch am Backbone-C des β -Diketiminat-Gerüsts gebunden sein.^[45,46]

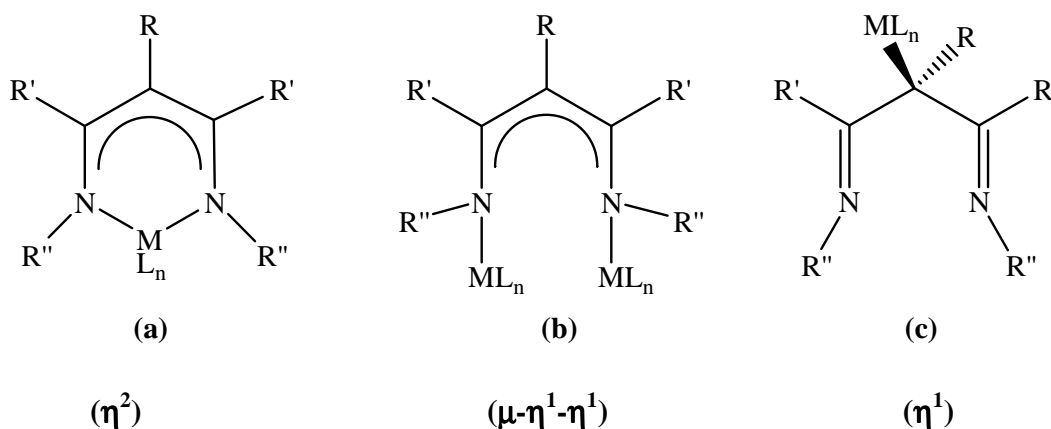


Abb. 1.6 Koordinationsmodi der nacnac-Liganden.

Aufgrund einer höheren konvergenten Orientierung der freien Elektronenpaare am Stickstoffatom besitzen die β -Diketiminat im Vergleich zu Amidinaten ein viel kleineres Bestreben, eine verbrückende Modifikation auszubilden. Zudem weisen die sechsgliedrigen Chelatringe in β -Diketiminatkomplexen einen größeren und damit günstigeren N-M-N-Bisswinkel als die viergliedrigen Ringe in Amidinatkomplexen auf, wodurch die Ringspannung im System deutlich niedriger ist. Obwohl die verbrückende Bindungsform der *nacnac*-Liganden durchaus möglich ist,^[47-50] tritt diese viel seltener auf als in Amidinatkomplexen.

β -Diketiminatliganden können auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden, z. B. durch Kondensationsreaktion eines β -Diketons mit einem primären Amin oder durch Insertion von Nitrilen oder Isonitrilen in die Metall-Alkyl-Bindungen.^[6] Die Umsetzung von β -Diketon und Amin in Anwesenheit von Meerweinsalz $[\text{Et}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ ermöglicht die Synthese von β -Diketiminaten mit unterschiedlichen organischen Resten an den N-Atomen. Als Standardmethode zur Herstellung sterisch anspruchsvoll substituierten *nacnac*-Liganden etablierte sich die Kondensationsreaktion von Pentandion und substituierten Anilinen (Abb. 1.7).^[45,51]

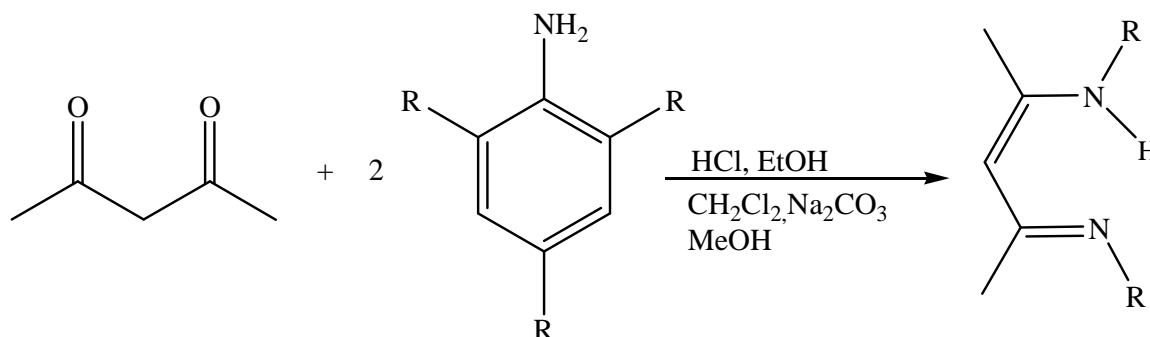


Abb. 1.7 Synthese von β -Diketiminatliganden.^[45,51]

Die *nacnac*-Liganden erlangten in jüngster Zeit zunehmende Bedeutung in der Organometallchemie, insbesondere bei der Stabilisierung von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Niedervalente Verbindungen mit Metallen in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +1 wie z. B. $\text{Ga}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$,^[52] $\text{Al}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$,^[53] $\text{In}\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$,^[54] $\text{Mg}_2\{(\text{NDippCMe})_2\text{CH}\}$ ^[55] konnten synthetisiert werden. Im Jahr 2005 berichteten *Robinson et al.* über den ersten niedervalenten β -Diketiminatzinkkomplex $[\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2]$, in dem beide Zinkatome über eine direkte Zn-Zn-Bindung verknüpft sind.^[56]

Eine weitere Anwendung finden β -Diketiminat-Ligandsysteme zur Stabilisierung von Metallhydridkomplexen. Aus der Literatur sind bereits Verbindungen wie $[\text{CaH}(\text{NDippCMe})_2\text{CH}(\text{thf})]_2$ ^[57] und $[\text{MgH}(\text{NDippCMe})_2\text{CH}]_2$ ^[58] bekannt. *Holland* berichtete über die Synthese von $[\text{FeH}(\text{NDippCMe})_2\text{CH}]_2$ ^[59] und $[\text{FeH}(\text{NDippC}^i\text{Pr})_2\text{CH}]_2$ ^[60], welche die ersten Eisenhydridkomplexe mit einer Koordinationszahl < 5 sind. *Jones* gelang im Jahr 2009 durch Deprotonierung von $[\text{H}(\text{NDippC}^t\text{Bu})_2\text{CH}]$ mit Mg^nBu_2 und anschließender Reaktion mit PhSiH_3 die Synthese des dimeren Komplexes $[\text{MgH}(\text{NDippC}^t\text{Bu})_2\text{CH}]_2$ ^[58]. Durch die Umsetzung von $[\text{MgH}(\text{NDippC}^t\text{Bu})_2\text{CH}]_2$ mit der starken Lewis-Base *dmap* konnte zudem der monomere Komplex $[\text{MgH}(\text{NDippC}^t\text{Bu})_2\text{CH}(\text{dmap})]$ isoliert und strukturell charakterisiert werden (Abb. 1.8).

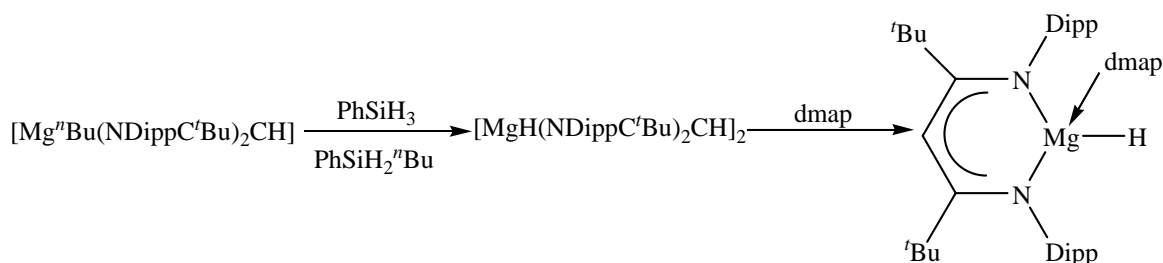
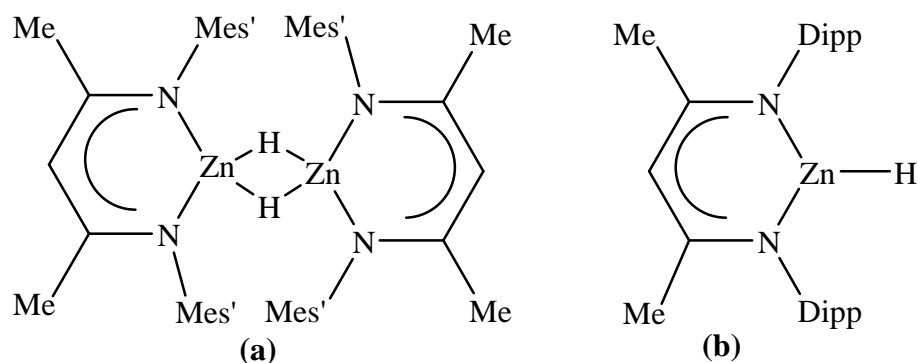


Abb. 1.8 Synthese von $[\text{MgH}(\text{NDippC}^t\text{Bu})_2\text{CH}(\text{dmap})]$.^[58]

Nacnac-Liganden wurden auch erfolgreich zur Synthese von Zinkhydridkomplexen eingesetzt. Zinkhydrid ZnH_2 ist ein gutes Reduktionsmittel in der organischen Chemie,^[61] allerdings zeigt es nur eine geringe thermische Stabilität und geringe Löslichkeit aufgrund der Oligomerisierung zu $(\text{ZnH}_2)_x$.^[62] Dies führte zu einem wachsenden Interesse an löslichen Organozinkhydriden RZnH , welche entweder durch Lewis-Basen (z. B. Pyridin)^[63] oder durch sterisch anspruchsvolle Liganden wie Scorpionat- ($\text{Tp}^{\text{p-Tol, Me}}$),^[64] β -Diketiminat- ($\text{Mes'nacnac} = [\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$)^[65] und Terphenylliganden ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$)^[66] stabilisiert werden konnten. Der erste β -Diketiminatzinkhydridkomplex $[\text{Mes'nacnacZnH}]_2$ (**a**) wurde 2001 in der Arbeitsgruppe *Roesky* durch die Umsetzung von $[\text{Mes'nacnacZnF}]_2$ mit Triethylsilan synthetisiert.^[65] Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein Dimer, wobei die Zinkatome über die Wasserstoffatome verbrückt sind. Vor kurzem berichteten *Harder et al.* über den ersten monomeren Komplex DippnacnacZnH (**b**), welcher durch Reaktion von DippnacnacZnCl mit $\text{KN}^i\text{PrHBH}_3$ dargestellt wurde (Abb. 1.9).^[67]

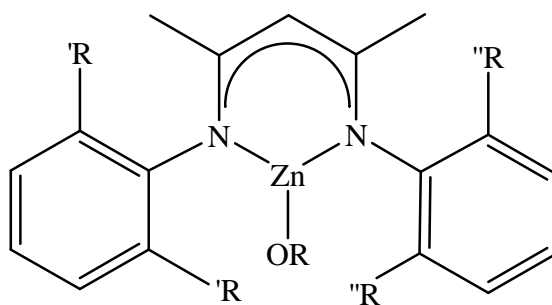


Mes' = 2,6-Me₂C₆H₃

Abb. 1.9 Struktur von [Mes'nacnacZnH]₂^[65] (a) und DippnacnacZnH^[67] (b).

β -Diketiminatkomplexe sind nicht nur aus akademischer Sicht interessant, sondern auch für technische Anwendungen in der homogenen Katalyse potentiell geeignet. So wird die Polymerisation von Olefinen durch Ni-, Sc-, Ti-, V- oder Cr- β -Diketiminatkomplexe katalysiert.^[68-75] Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat wird Y(II)- β -Diketiminatkomplex eingesetzt,^[33,76,77] während Rh(I)- β -Diketiminatkomplexe die Hydrierung von Olefinen katalysieren.^[78]

β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexe erwiesen sich als sehr effektive und leicht synthetisierbare Katalysatoren bei der Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ zu Polycarbonaten^[79-82] sowie bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation von Lactiden.^[83-89]



R, R', R'' = Me, Et, *i*Pr

Abb. 1.10 Struktur von β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexen.

Die Aktivität des Zinkkatalysators bei der Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ hängt im hohen Maße von den sterischen sowie elektronischen Eigenschaften der nacnac-Liganden ab. Die β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexe mit kleinen Resten in *ortho*-Position, wie z. B. Me-Gruppen, zeigen keine Aktivität. Solche Komplexe liegen als sehr

stabile Dimere vor, so dass das reaktive Zentrum für das Monomer nicht mehr zugänglich ist. Andererseits bilden die Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie z. B. ⁿPr-Gruppen, Monomere, welche keinen für die Polymerisation entscheidenden bimetalischen Übergangszustand erlauben und somit ebenfalls inaktiv sind. Dagegen zeigten die Verbindungen mit Et-Gruppe in *ortho*-Position die höchste Aktivität. Zudem wird die katalytische Aktivität der β -Diketiminatzinkkomplexe durch die elektronenziehenden Gruppen z. B. CN am Backbone-C erheblich erhöht.^[79,90] Das Substitutionsmuster der nacnac-Liganden spielt auch bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation von Lactiden eine wichtige Rolle. *Coates et al.* zeigten, dass durch die Variation der Substituenten am nacnac-Liganden die Stereochemie der Lactide beeinflusst werden kann.^[85] So initiiert die Verbindung DippnacnacZnOⁱPr durch Kettenendkontrolle die Polymerisation der syndiotaktischen Polylactidsäure (PLA), während die isotaktische PLA durch DeptnacnacZnOⁱPr dargestellt wird.^[85]

1.3 CO₂ als C1-Synthesebaustein

Die Speicherung und Wiederverwendung des Heterokumulens CO₂ steht aufgrund der aktuellen Umweltlage im Fokus zahlreicher Untersuchungen. Die Zunahme des Kohlenstoffdioxids in der Atmosphäre ist eine der wesentlichen Ursachen der globalen Erwärmung und des damit verbundenen Klimawandels. Kohlenstoffdioxid ist jedoch zudem eine reichlich vorhandene C1-Rohstoffquelle^[91-93], wobei ihre Verwendung in der organischen Synthese aufgrund der thermodynamischen Stabilität von CO₂^[94] bis heute stark eingeschränkt ist. Aus diesem Grund sind vor allem solche Reaktionen von Interesse, in denen das thermodynamisch stabile und kinetisch inerte CO₂-Molekül für die Ausbildung neuer C-X-Bindungen aktiviert wird.^[95,96] Das CO₂-Molekül besitzt mehrere potentielle reaktive Stellen. Das Kohlenstoffatom reagiert elektrophil, während die schwach Lewis-basischen Sauerstoffatome als nukleophile Reaktionszentren fungieren. Die starke C=O-Doppelbindung erschwert zwar die Folgereaktionen, jedoch kann dieses Molekül durch die Koordination an Übergangsmetalle aktiviert und in Kupplungs- sowie Insertionsreaktionen eingesetzt werden. Da Kohlenstoffdioxid mehrere reaktive Zentren

aufweist, können auch mehrere Metallzentren an ein CO_2 -Molekül koordinieren.^[96,104] Umgekehrt können auch zwei CO_2 -Moleküle an ein Metallzentrum gebunden werden. Zudem sind Verbindungen, in denen Metallzentren und CO_2 Ringe oder Ketten bilden, bekannt.^[101-103] Seit mehreren Jahren werden Einschubreaktionen von CO_2 in M-E-Bindung (M = Metall, E = C, N, H, O, P) intensiv studiert.^[95,96,104,105] Die Insertionsreaktion von CO_2 in die M-C-Bindung führt dabei in der Regel unter Kupplung einer C-C-Bindung zur Ausbildung der Carboxylatkomplexe, während Insertionsreaktionen in die M-O bzw. M-N-Bindungen zur Bildung von Carbonat- bzw. Carbamatkomplexen führen. Durch die Insertion von CO_2 in die M-H-Bindung können Formiatkomplexe dargestellt werden. Dabei koordiniert das CO_2 -Molekül im ersten Schritt unter Ausbildung des viergliedrigen Übergangszustands an die Metall-Hydrid-Einheit, welche sich dann unter Wasserstoffwanderung zum Formiat umlagert. Der Formiat-Rest kann entweder „end-on“ oder O,O'-chelatisierend an das Metall binden (Abb. 1.11).

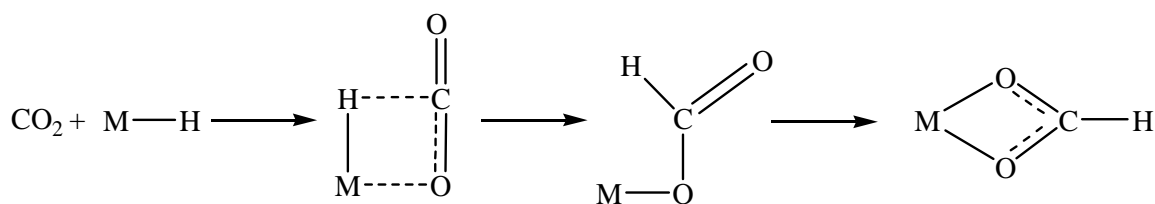


Abb. 1.11 Insertion von CO_2 in die Metall-Hydrid-Bindung.^[96]

Auf diesem Wege wurden bereits einige Übergangsmetall-Formiatkomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert, wie z. B. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OCHO})_2$,^[106] $(\text{PCy}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{OCHO})$,^[107] $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{OCHO})$,^[108] $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{Me})(\text{OCHO})]_2$.^[109] Neben der „typischen“ Insertion von CO_2 in die Metall-Hydrid-Bindung unter Bildung des Formiatkomplexes, wird vereinzelt auch von einem „untypischen“ Insertionsmechanismus,^[110,111] welcher zur Bildung eines Carboxylatkomplexes führt, berichtet (Abb. 1.12).

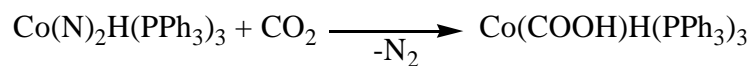


Abb. 1.12 Bildung des Carboxylatkomplexes bei der Insertionsreaktion von CO_2 in M-H-Bindung.^[110]

Die Insertion von CO_2 in die Metall-Hydrid-Bindung wird bereits erfolgreich zur Synthese von Ameisensäure eingesetzt.^[105,112-115] Besonders Ru- und Rh-Komplexe zeigen dabei hohe katalytische Aktivität.^[113,115] So reagiert CO_2 mit Wasserstoff in Anwesenheit von $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-H})]_4$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) und dppb

(Bisdiphenylphosphinobutan)^[112,113] bzw. dppp (Bisdiphenylphosphinopropan)^[116-118] in Triethylamin zu Ameisensäure. In Gegenwart von H_2 und einer Base wird die aktive Spezies $[\text{RhH}(\text{dppp})_2]$ gebildet. Im ersten Schritt insertiert das CO_2 -Molekül in die Rh-H-Bindung von $[\text{RhH}(\text{dppp})_2]$, gefolgt von der Bildung des Formiatkomplexes via σ -Bindungsmetathese unter Erhaltung der Oxidationsstufe (Rh^{I}) und anschließender Freisetzung des HCOOH (Abb. 1.13).

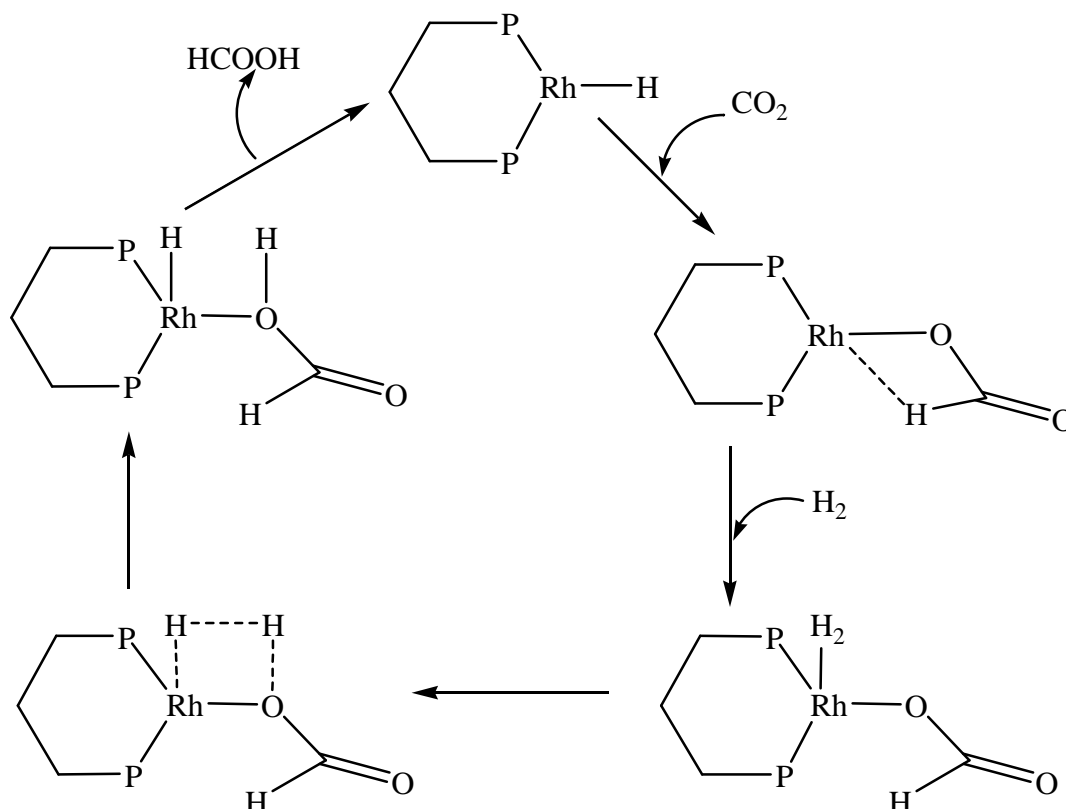


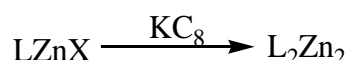
Abb. 1.13 Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure.^[95,115]

Der Phosphanrutheniumkomplex $[(\text{H})_2\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4]$ zeigte sich als aktiver Katalysator für die CO_2 -Hydrierung in überkritischem CO_2 .^[115] Die Reaktionsgeschwindigkeit der CO_2 -Hydrierung in scCO_2 ist sehr viel höher als unter vergleichbaren Bedingungen in THF, was auf die bessere Löslichkeit von H_2 und den schnellen Transport der Reaktanten zurückzuführen ist. Neben der Ameisensäure können nach diesem Verfahren auch ihre Derivate wie Ameisensäureester und Formamidine dargestellt werden.^[115]

2. Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit bestand in der Synthese und strukturellen Charakterisierung von Mono- und Biskomplexen des Zinks unter Verwendung sterisch anspruchsvoller N, N'-Chelatliganden (L = Amidinate, β -Diketimate) und anschließender Untersuchung zur Reaktivität von monosubstituierten Komplexen LZnR (R = Halogen, Me, H).

Von Interesse war die mögliche Reduktion derartiger Zinkhalogenidkomplexe zu den korrespondierenden niedervalenten Zn₂R₂-Komplexen.



X = Halogen

Abb. 2.1 Mögliche Synthese niedervalenter Organozinkkomplexe L₂Zn₂ (L = Amidinat, β -Diketminat).

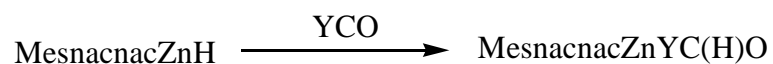
Durch Alkanabspaltungsreaktion sollten β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexe ausgehend von MesnacnacZnMe synthetisiert werden. β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexe sind aufgrund ihrer möglichen Anwendung als potentielle Katalysatoren besonders interessant.



R = Me, Et, ⁱPr

Abb. 2.2 Synthese von β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexen.

Von besonderem Interesse waren ferner Organozinkhydride. Zur Stabilisierung dieser reaktiven Spezies erscheint der sterisch anspruchsvolle nacnac-Ligand besonders geeignet. Bei erfolgreicher Synthese derartiger Zinkhydride sollte die Reaktivität dieser Verbindungen in verschiedenen Insertions- und Substitutionsreaktionen untersucht werden. Dabei waren die Reaktionen mit dem thermodynamisch stabilen und kinetisch inerten CO₂-Molekül sowie anderen Heterokumulenen besonders interessant.



YCO = Heterokumulen

Abb. 2.3 Insertions- und Substitutionsreaktionen von MesnacnacZnH.

Alle genannten Zinkverbindungen sollten nach Möglichkeit röntgenstrukturell charakterisiert werden. Zudem waren Untersuchungen zu ihrer Struktur in Lösung interessant.

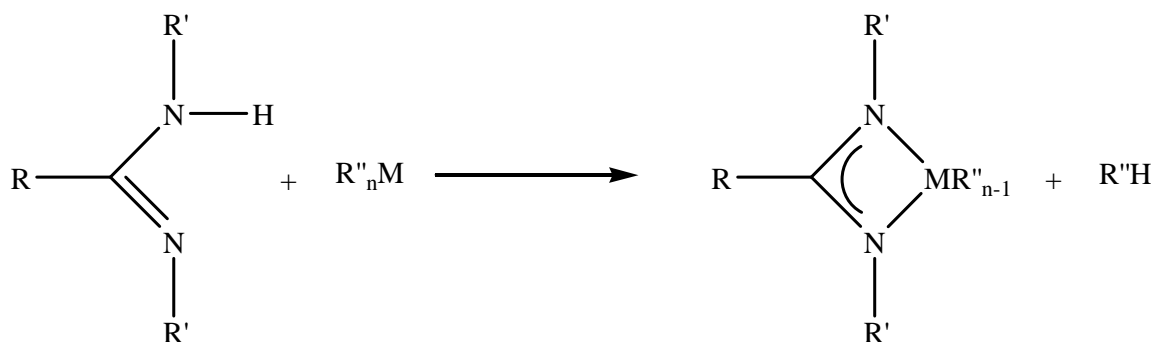
3. Theoretischer Teil

3.1. Darstellung von Mono- und Bisamidinatkomplexen des Zinks

Es gibt verschiedene mögliche Syntheserouten zur Herstellung von Metallamidinatkomplexen, wobei Alkanabspaltungs-, Carbodiimidinsertions- und Salzeliminierungsreaktionen die wichtigsten sind. Dabei werden entweder Amidine oder Carbodiimide als Ausgangsstoffe verwendet. Im Folgenden werden diese generellen Darstellungsmethoden kurz vorgestellt.

3.1.1 Alkanabspaltungsreaktion

Durch die Umsetzung von Amidinen $RC(NR')NHR'$ mit Organometallverbindungen MR''_n (z. B. $M = Al^{[97]}$, $Mg^{[7,9,119]}$, $Zn^{[120]}$) kommt es unter Abspaltung von Alkanen zur Bildung der Metallamidinatkomplexe (Abb. 3.1).



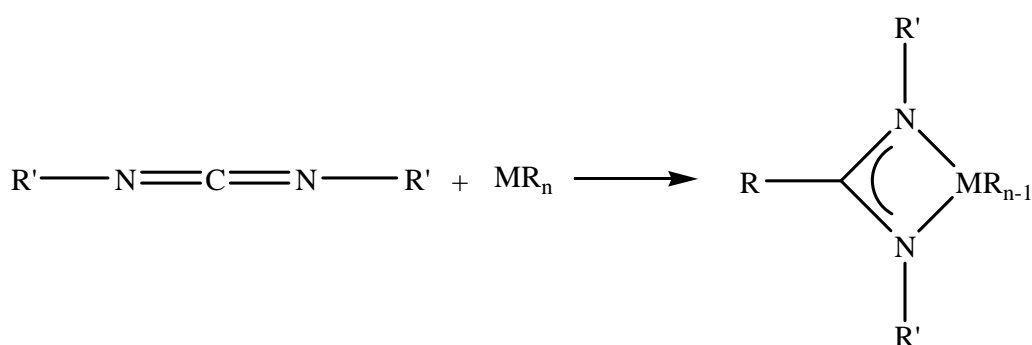
$R, R', R'' = \text{Alkyl, Aryl}$

$M = \text{Metall, z. B. Al, Mg, Zn}$

Abb. 3.1 Darstellung von Metallamidinatkomplexen mittels Alkanabspaltungsreaktion.^[7,9,119,120]

3.1.2 Carbodiimidinsertionsreaktion

Carbodiimide können in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung insertieren. Unter Transfer der Alkyl-Gruppe des Metalls an das zentrale Kohlenstoffatom des Carbodiimids bildet sich das Amidinat. Am Kohlenstoff kommt es zu einer Umhybridisierung von sp zu sp^2 , wobei die Stickstoffatome am Metallatom koordinieren.^[121-123] Die Vorteile dieser Reaktion sind die hohen Ausbeuten, sowie der geringe präparative Aufwand. Zudem fallen keine Nebenprodukte an, sodass weitere Reinigungsschritte vermieden werden können (Abb. 3.2).



R, R' = Alkyl, Aryl

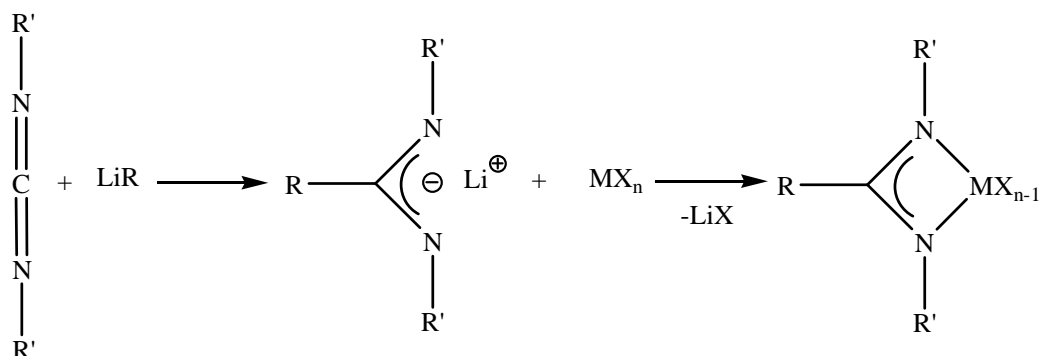
M = Metall, z. B. Al, Ti

Abb. 3.2 Darstellung eines Amidinatkomplexes mittels Carbodiimidinsertionsreaktion.^[122,123]

Auf analoge Art reagieren Carbodiimide mit Metallamiden zu Metallguanidinatkomplexen, wobei die Insertion des Carbodiimids in eine Metall-Stickstoff-Bindung gegenüber der in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung energetisch begünstigt ist.^[121]

3.1.3 Salzeeliminierungsreaktion

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Amidinatkomplexen ist die Umsetzung von Lithiumalkylen mit Carbodiimiden. Die so erhaltenen Lithiumamidinate reagieren mit Metallhalogeniden unter Salzeeliminierung zu den gewünschten Metallamidinatkomplexen (Abb. 3.3).^[119,120]



R, R' = Alkyl, Aryl

M = Metall, z. B. Al, Ga

X = Cl, Br, I

Abb. 3.3 Darstellung der Amidinatkomplexe mittels Salzeeliminierungsreaktion.^[123-126]

3.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Zinkamidinatkomplexe durch Salzeliminierungsreaktion synthetisiert. Neben der einfachen Synthese erlaubt dieses Verfahren durch die Variation der Stöchiometrie die selektive Darstellung Mono- und Bisamidinat-zinkkomplexen (Abb. 3.4).

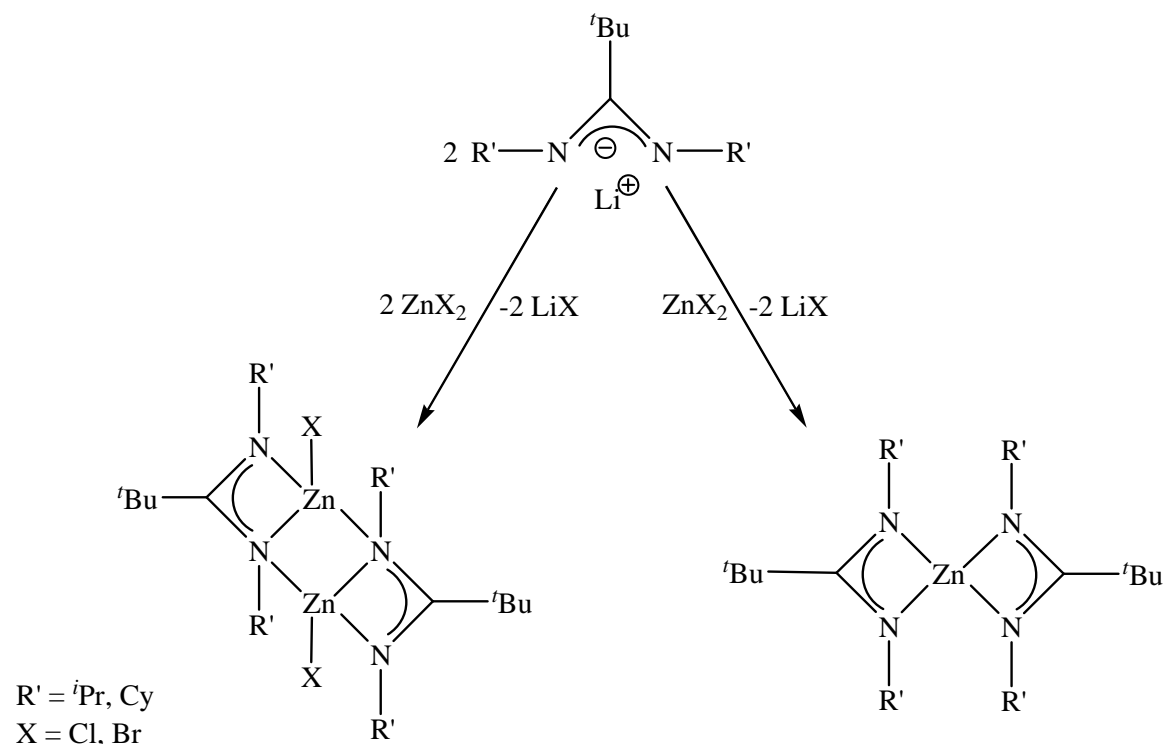


Abb. 3.4 Synthese von Mono- und Bisamidinat-zinkkomplexen.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{Li}[\text{tBuC}(\text{NR})_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr, Cy}$) und ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) bei Raumtemperatur in Ether führt zur Bildung der Monoamidinatkomplexe $[\{\text{tBuC}(\text{NR})_2\}\text{ZnX}_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ **3**, Cy **4**) und $[\{\text{tBuC}(\text{NR})_2\}\text{ZnBr}]_2$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ **5**, Cy **6**). Durch Reaktion von ZnCl_2 mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[\text{tBuC}(\text{NR})_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr, Cy}$) bilden sich Bisamidinatkomplexe $[\text{tBuC}(\text{NR})_2]_2\text{Zn}$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ **8**, Cy **9**).

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3** - **6** zeigen neben dem Signal für $t\text{Bu}$ -Gruppe die erwarteten Signale für die $i\text{Pr}$ - und Cy -Protonen, welche an die drei- bzw. vierfach koordinierten N-Atome gebunden sind.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** - **5** werden aus Et₂O/ Toluol bei -30 °C erhalten. Durch fraktionierte Kristallisation von **6** in Ether konnte [^tBuC(NCy)₂]ZnBr₂Li(OEt)₂ **7** als Nebenprodukt isoliert werden.

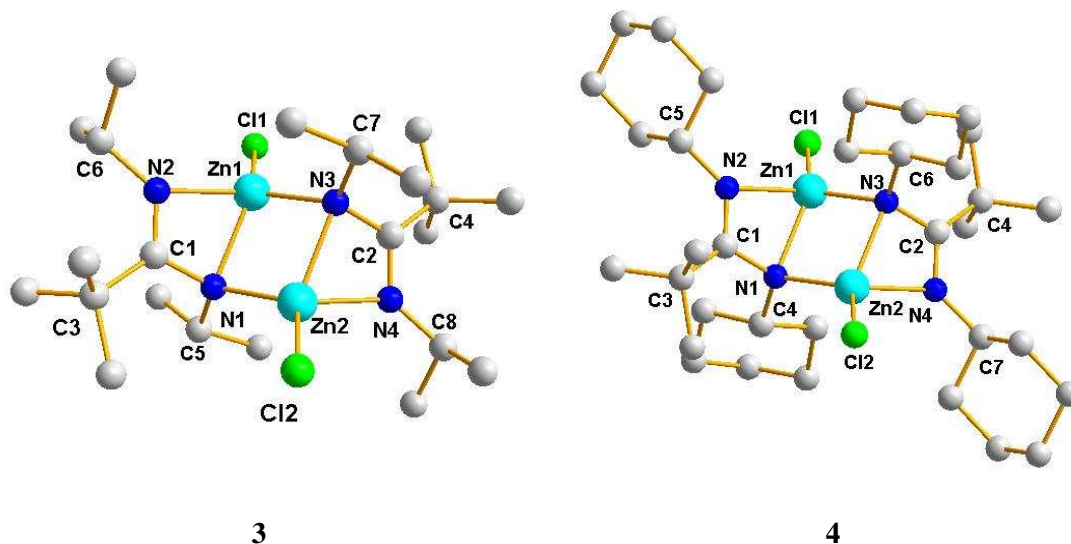


Abb. 3.5 Strukturen von [^tBuC(NR)₂]ZnCl₂ (R = ⁱPr **3**, Cy **4**).

Die Verbindungen **3** und **5** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe P2₁/n, **4** in P2₁/c mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die Zinkamidinatkomplexe **3** - **5** sind zentrosymmetrisch mit verbrückenden Stickstoffatomen und dem Symmetriezentrum in dem Zn₂N₂-Ring aufgebaut. Die Liganden koordinieren sowohl chelatisierend (η²), wie auch verbrückend (μ-η¹-η¹) an das Metallzentrum. Zum Vergleich besitzt der literaturbekannte Zinkamidinatkomplex [^tBuC(NDipp)₂Zn(μ-Cl)]₂^[20] die sterisch anspruchsvolleren Dipp-Substituenten an Stickstoffatomen und liegt als Chelatkomplex vor.

7 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe P2₁/n mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. **7** liegt monomer vor, wobei zusätzlich an dem Br-Atom eine [Li(OEt)₂]⁺-Einheit, als Gegenion koordiniert, wie es bereits für [Li(thf)₂(μ-Br)₂Zn {C(SiMe₃) (SiMe₂NPhMe)}]^[127] und [Li(OEt)₂]₂(μ-Cl)₂Zn{N(Dipp)C(Me)}₂CH]^[128] beobachtet wurde.

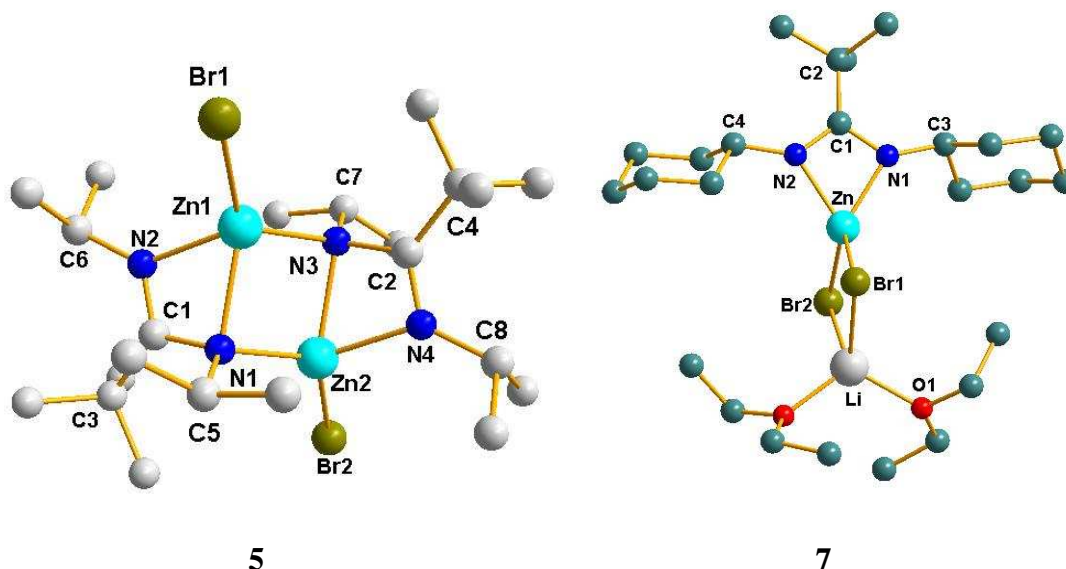


Abb. 3.6 Strukturen von $[\{^i\text{BuC}(\text{NCy})_2\}\text{ZnBr}]_2$ **5** und $[\text{BuC}(\text{NCy})_2]\text{ZnBr}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ **7**.

Die Zn-Atome sind in den Verbindungen **3** - **5** verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Zn-X-Bindungslängen (X = Cl 2.205(1) **3**, 2.201(1) **4**, X = Br 2.339(1) Å **5**) im typischen Bereich für terminale Zn-X-Bindungen liegen¹. Die Zn-Br-Bindungslängen in **7** betragen 2.407(1) und 2.424(1) Å und sind mit Zn-Br-Bindungslängen in $\text{Li}(\text{thf})_2(\mu\text{-Br})_2\text{Zn}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{NPhMe})\}$ ^[127] (2.403(1) und 2.441(1) Å) vergleichbar.

Die Zn-N-Bindungslängen in **3**, **4** und **5** unterscheiden sich aufgrund verschiedener Koordinationszahlen an den Stickstoffatomen (dreifach und vierfach koordiniert) deutlich voneinander. Wie erwartet sind die Zn-N-Bindungslängen der vierfach koordinierten Stickstoffatome (Zn1-N1 2.146(2) **3**, 2.118(2) **4**, 2.145(2) Å **5**) länger als die der dreifach koordinierten (Zn1-N2 2.078(2) **3**, 2.076(2) **4**, 2.077(2) Å **5**). Die dreifach koordinierten Kohlenstoff- und Stickstoffatome in **3** (C1 359.8, N2 359.6), **4** (C1 359.3, N2 359.9) und in **5** (C1 359.8, N2 359.6°) zeigen eine nahezu planare Umgebung mit sp^2 -hybridisierten C- und N-Zentren. Dagegen sind die Summen der Bindungswinkel der vierfach koordinierten Stickstoffatome in **3** (N1 319.7), **4** (N1 325.5) und in **5** (N1 320.6°) deutlich

¹In der CSD-Datenbank gibt es über 2000 Einträge für die terminalen Zn-Cl-Bindungslängen, welche zwischen 2.068 Å und 2.416 Å liegen. Für die terminalen Zn-Br-Bindungslängen wurden über 300 Einträge mit den Werten zwischen 2.278 Å und 2.548 Å gefunden. Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.28, November 2009. Update Mai 2010.

kleiner. Darüber hinaus variieren die C-N-Bindungslängen des Amidinatrestes in **3** (C1-N1 1.432(2), C1-N2 1.292(2)), **4** (C1-N1 1.428(3), C1-N2 1.293(3)) und in **5** (C1-N1 1.4323(3), C1-N2 1.291(3) Å) um 0.14 Å. Diese Werte belegen, dass die π -Elektronen vorwiegend am N2 lokalisiert sind und die Resonanzstruktur **(b)** die bestimmende ist (Abb. 3.7).

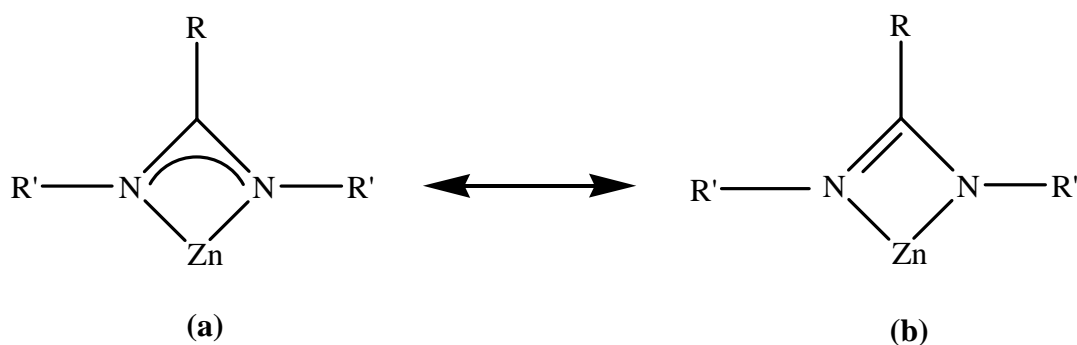


Abb. 3.7 Mögliche Resonanzstrukturen der Amidinatliganden.^[129]

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** und **9** in C_6D_6 und in THF-d_8 zeigen neben dem Signal für $t\text{Bu}$ -Gruppe die erwarteten Signale für $i\text{Pr}$ - und Cy -Gruppen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9** wurden aus einer Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

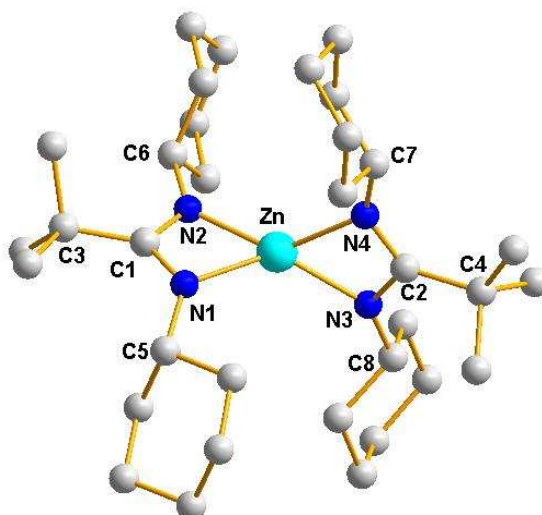


Abb. 3.8 Struktur von $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$ **9**.

9 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Das zentrale Zn-Atom ist von jeweils zwei Stickstoffatomen der beiden Amidinatliganden tetraedrisch koordiniert.

Der große strukturelle Unterschied zwischen **3**, **4** und **5** auf der einen und **7** und **9** auf der anderen Seite liegt in den verschiedenen Koordinationsmodi des Amidinatliganden begründet. Die Stickstoffatome in **7** und **9** sind dreifach koordiniert und die Zn-N-Bindungslängen sind nahezu gleich (2.020(3), 2.023(3), 2.045(3), 2.054(3) **9**; 2.009(2) Å, 2.015(2) **7**). Die Winkelsummen der Bindungswinkel am zentralen Kohlenstoff- (C1 359.7, C2 359.9 **9**, 359.9° **7**) bzw. an den Stickstoffatomen (N1 353.6, N2 359.5, N3 359.7, N4 359.8 **9**, N1 358.4°, N2 359.0° **7**) belegen die sp^2 -Hybridisierung der C- und N-Atome. Die C-N-Bindungslängen in **7** (C1-N1 1.342(3), C1-N2 1.326(3) Å) und in **9** (C1-N1 1.349(4), C1-N2 1.355(5), C2-N3 1.364(5), C2-N4 1.338(5) Å) liegen zwischen den typischen Werten für C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindung, was auf die Delokalisierung der π -Elektronen über der CN_2 -Einheit und somit auf die größere Bedeutung der Resonanzstruktur (**a**) hindeutet (Abb. 3.7).

Die nahezu gleichen Bisswinkel (endozyklische N-Zn-N-Bindungswinkel (64.2(1) **3**, 64.5(1) **4**, 64.4(1) **5**, 65.6(2) **7**, 65.7(2), 65.5(1)° **9**) sind typisch für Amidinatkomplexe mit vierfach koordinierten Metallzentren, jedoch etwas kleiner als der aus der Literatur bekannte Mittelwert von 68°².

In der Tabelle 3.1 sind die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindungen **3** - **5**, **7** und **9** aufgelistet.

²In der CSD-Datenbank wurden über 100 Amidinatkomplexe mit unterschiedlichen Koordinationsmodi an Metallzentren gefunden. Die Bisswinkel in diesen Komplexen liegen zwischen 52 und 86°, dabei beträgt der Mittelwert 68°. Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.31, November 2009. Update Mai 2010.

Tabelle 3.1 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

	3	4	5	7	9
Zn1-N1	2.146(2)	2.118(2)	2.145(2)	2.015(2)	2.045(3)
Zn1-N2	2.038 (2)	2.049(2)	2.039(2)	2.009(2)	2.023(3)
Zn1-N3/N4	2.078 (1)	2.076(2)	2.077(2)		2.020(3)/ 2.054(3)
Zn1-X (X = Cl, Br)	2.205(1)	2.201(1)	2.339(1)	2.424(1)/ 2.407(1)	
C1-N1	1.432(2)	1.428(3)	1.432(3)	1.342(3)	1.349(4)
C1-N2	1.292(2)	1.293(3)	1.291(3)	1.326(3)	1.355(5)
N1-Zn1-N2	64.2(1)	69.5(1)	64.4(1)	65.5(1)	65.6(2)
N3-Zn1-N4					65.7(2)
N1-Zn1-N3	92.2(1)	91.2(1)	92.5(1)		131.6(2)
Zn1-N1-Zn2	87.9(1)	88.8(1)	87.6(1)		
N1-C1-N2	123.1(2)	122.7(2)	122.9(2)	109.2(2)	109.2(3)
N3-C2-N4	125.7(2)	126.0(2)	125.6(2)		109.7(3)
C2-C1-N1	117.6(1)	118.9(2)	118.2(2)	122.9(2)	126.7(3)
C2-N1-N2	136.7(2)	136.5(2)	136.7(2)	127.8(2)	123.9(3)

3.2 Darstellung von β -Diketiminatkomplexen des Zinks

3.2.1 Darstellung von MesnacnacZnX

Frühere Untersuchungen zeigten, dass β -Diketiminatliganden erfolgreich zur Stabilisierung der niedervalenten Zinkverbindungen $\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}_2$,^[56] sowie bei der Darstellung von Organozinkhydriden $[\text{Mes}'\text{nacnacZnH}]_2$ ^[65] und DippnacnacZnH ^[67] eingesetzt werden können. Daraufhin galt unser Interesse der Synthese von β -Diketiminatzinkkomplexen des Typs $\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]\text{CH}\}_2\text{ZnX}$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$), welche als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen zum niedervalenten Dizinkkomplex wie auch zum β -Diketiminatzinkhydrid fungieren sollten.

Die β -Diketiminatzinkhalogenide werden ausgehend von der Verbindung MesnacnacZnMe **10** hergestellt, welche durch Reaktion äquimolarer Mengen ZnMe_2 und MesnacnacH bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Die anschließende Umkristallisation aus Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ liefert **10** als farblosen, kristallinen Feststoff.

Die ^1H -NMR-Spektren in THF-d_8 von **10** zeigen die erwarteten Signale der Mesnacnac-Gruppe und zusätzlich ein Signal bei 0.6 ppm für die Zn-Me-Gruppe.

Um die Bindungssituation und die Ladungsverteilung in dieser Verbindung aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die berechneten C-N- (1.334) und C-C-Bindungslängen (1.413 Å) innerhalb des sechsgliedrigen ZnN_2C_3 -Ringes stimmen sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Bindungslängen für DippnacnacZnMe ^[130] (C-N 1.329(3), 1.334(3), C-C 1.401(3), 1.399(3) Å) überein und weisen auf die delokalisierte π -Elektronendichte hin. Die Zink-Stickstoffbindung zeigt große ionische Anteile, wobei die höchste Ladung (-1.32) für das Kohlenstoffatom der Zn-Me-Gruppe berechnet wurde. Der carbanionische Charakter dieser Gruppe kann in Folgereaktionen ausgenutzt werden. Die berechneten Bindungslängen von **10** sind in der Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2 Berechnete Bindungslängen [Å] von **10**.

C-N	1.334	C-Zn	1.974
C-C	1.413	N-Zn	2.002

Die Reaktion von **10** mit HCl bzw. Me₃NHCl verläuft über die Protonierung der Methylgruppe mit anschließender Freisetzung von Methan und Bildung von {[(2,4,6-Me₃-C₆H₂)N(Me)C]₂CH}ZnCl **11** in sehr guter Ausbeute. Das entsprechende Zinkiodid {[(2,4,6-Me₃-C₆H₂)N(Me)C]₂CH}ZnI **12** wird durch Reaktion von **10** mit der äquimolaren Menge I₂ erhalten (Abb. 3.9).

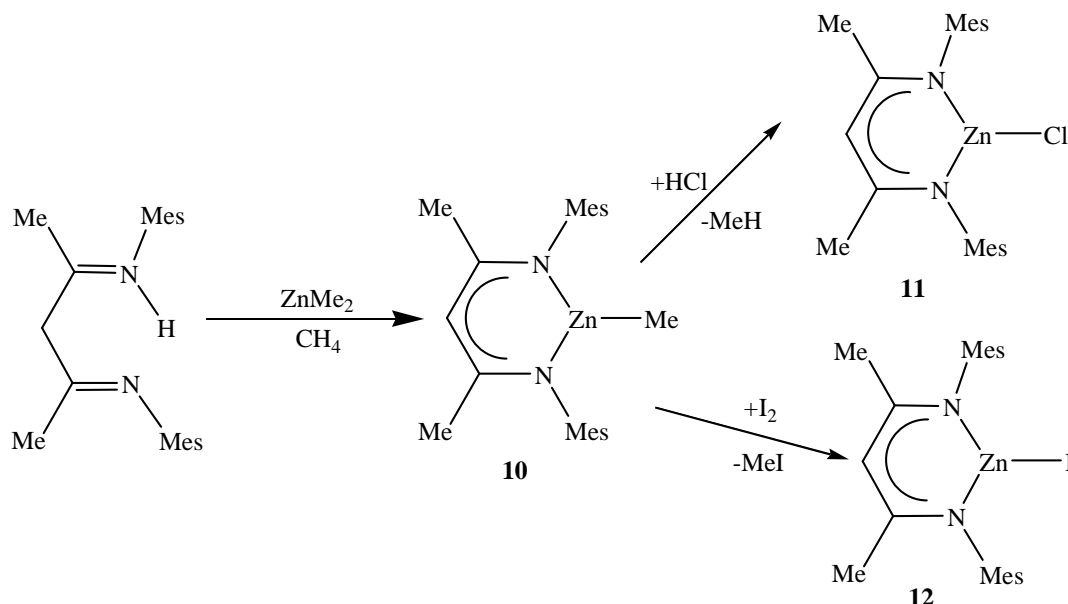


Abb. 3.9 Synthese von **10**, **11** und **12**.

Die ¹H-NMR-Spektren in THF-d₈ von **10** und **11** sind nahezu identisch und unterscheiden sich nur in der Verschiebung des γ-CH-Signals (δ = 5.00 **10**, 4.84 **11**, 4.90 **12**). Die stärkste Hochfeldverschiebung beobachtet man bei der Verbindung **11**, welche den elektronegativsten Cl-Substituent enthält. Bei der Verbindung **10** mit der elektropositiven CH₃-Gruppe, ist das γ-CH-Signal zum tieferen Feld verschoben.

Während von **10** und **11** keine für eine Strukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, wurden Einkristalle von **12** aus einer Lösung in THF bei -30 °C innerhalb von 24 h erhalten.

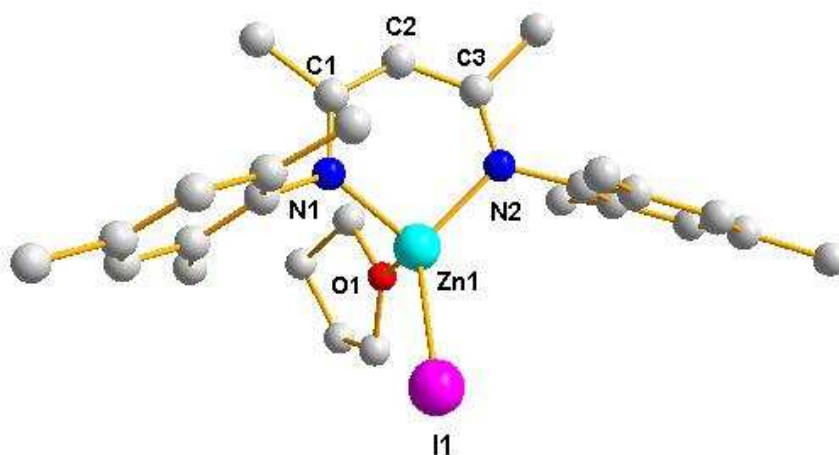


Abb. 3.10 Struktur von MesnacnacZnI mit einem koordinierten THF-Molekül **12**.

12 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, wobei an das Zn-Atom ein THF-Molekül koordiniert ist. Die zentrale Einheit der Struktur besteht aus einem sechsgliedrigen $C(CN)_2Zn$ -Ring, in dem der β -Diketiminat-Rest als chelatisierender Vierelektronendonorfunktioniert. Das vierfach koordinierte Zink ragt aus der planaren Ebene heraus und führt somit, wie es bereits bei DippnacnacZn^{*t*}Bu und DippnacnacZnPh beobachtet wurde, zur Ausbildung der Bootkonformation.^[130]

Die N-C- (N1-C1 1.322(3), N2-C3, 1.331(3) Å) und C-C-Bindungslängen (C1-C2 1.401(3), C2-C3 1.406(3) Å) sind vergleichbar. Die Summe der Bindungswinkel an den Zentralatomen der β -Diketiminatliganden beträgt 360° für N1, C1, C2, C3 und 359.6° für N2, was auf das delokalisierte π -System hindeutet. Das zentrale Zn-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der exocyclische N1-Zn1-N2 Bindungswinkel von $99.3(1)^\circ$ bedeutend kleiner als die exocyclischen N-Zn-I Bindungswinkel ist (Zn1-N1-I1 $128.1(1)^\circ$, N2-Zn1-N2 $117.7(1)^\circ$). Die Zn-N-Bindungslängen (Zn1-N1 1.968(2), Zn1-N2 1.952(2) Å) sind kürzer als die Zn-N-Bindungslängen in den Amidinatkomplexen,^[18,129,136] jedoch vergleichbar mit literaturbekannten Bindungslängen für β -Diketiminatzinkkomplexe.^[131-135] Die Zn-I-Bindungslänge beträgt 2.513(1) Å und ist typisch für vierfach koordinierte terminale Zn-I-Komplexe³.

³Die Werte für die Zn-I-Bindungslängen liegen zwischen 2.50 Å und 2.60 Å. Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.29, November 2009. Update Mai 2010.

Dagegen sind die Zn-I-Bindungslängen im verbrückenden DippnacnacZn(μ -I)₂Li(OEt)₂ mit 2.614(1) und 2.665(1) Å^[130] deutlich länger. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **12** sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **12**.

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel[°]	
N1-C1	1.322(3)	N1-Zn1-N2	99.3(1)
N2-C2	1.331(3)	N1-Zn1-I1	128.1(1)
C1-C3	1.401(3)	N2-Zn1-I1	117.7(1)
C2-C3	1.406(3)		
Zn1-N1	1.968(2)		
Zn1-N2	1.952(2)		

3.3 Reaktivitätsuntersuchung von MesnacnacZnX

3.3.1 Reduktionsreaktionen

Die erste niedervalente Zn-Zn-Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ mit dem Zinkatom in formaler Oxidationsstufe +1 wurde von *Carmona et al.* im Jahre 2004 synthetisiert.^[137] Die Verbindung wurde zufällig beim Versuch entdeckt, den Halbsandwichkomplex $\text{Cp}^*\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)$ durch die Umsetzung von Cp_2^*Zn mit Diethylzink herzustellen.

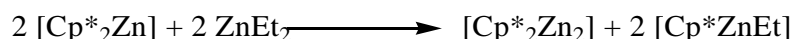


Abb. 3.11 Synthese von $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$.

Im Jahr 2005 stellten *Carmona et al.* eine verbesserte Darstellungsmethode vor. Dabei bildet sich zunächst aus ZnCl_2 und Kaliumpentamethylcyclopentadienid das Cp_2^*Zn , welches sofort zu $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ reduziert wird.^[138] Die Zn-Zn-Bindung in diesem Molekül beträgt 2.305 Å und wird fast ausschließlich von 4s-Orbitalen gebildet.

Ein Jahr nach *Carmona* gelang es *Robinson et al.*, den ersten niedervalenten β -Diketiminatzinkkomplex $[\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}]_2$ durch Umsetzung von $\text{DippnacnacZn}(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ mit elementarem Kalium zu synthetisieren.^[56] Im Unterschied zum $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ ist die Zn-Zn-Bindung in $[\text{Dippnacnac}_2\text{Zn}]_2$ mit 2.358 Å etwas länger. *Power et al.* veröffentlichten 2006 die Darstellung der Verbindung Ar_2Zn_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$) und des korrespondierenden Hydrides $\text{Ar}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-H})_2$.^[139] Die Bindung zwischen den beiden Zn-Atomen in Ar_2Zn_2 beträgt 2.359 Å und wird vor allem durch die Überlappung der 4p_z-Orbitale gebildet. Im Allgemeinen liegen die literaturbekannten Zn-Zn-Bindungslängen im Bereich von 2.30 bis 2.40 Å.^[137-145]

In allen bekannten Komplexen erfolgt die Stabilisierung der Zn-Zn-Einheit durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller, zum Teil chelatisierender Liganden, welche eine Erhöhung der Koordinationszahl am Zink hervorrufen. Es wurden zahlreiche weitere Zn-Zn-Verbindungen wie $([\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2$ ^[66,140-142], $\text{Bis}[2,6\text{diisopropylphenyl}]\text{imino}]\text{acenaphthen}$ ^[143] und $[\text{2,6-(2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3]$ ^[139] synthetisiert und strukturell charakterisiert.

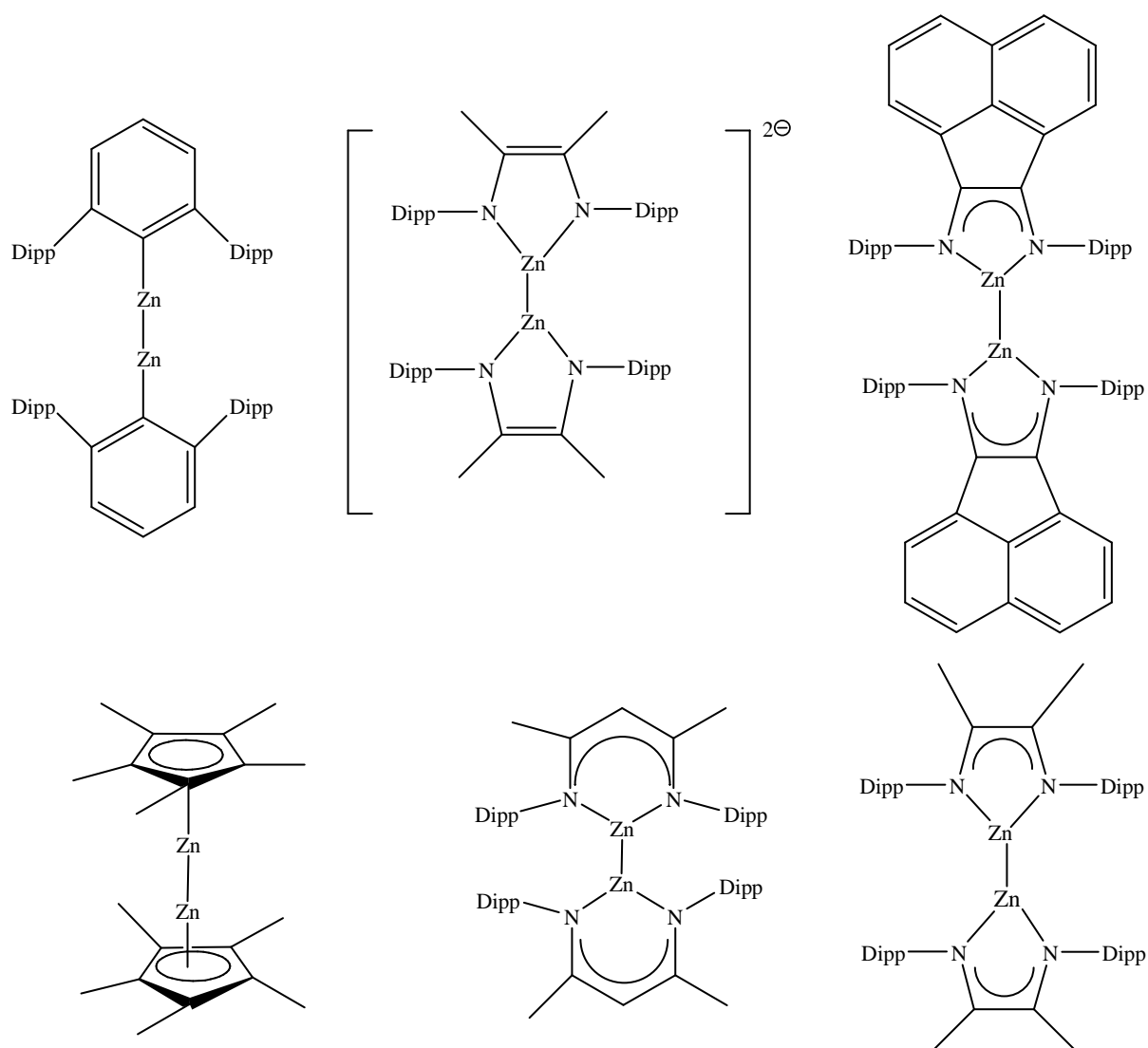
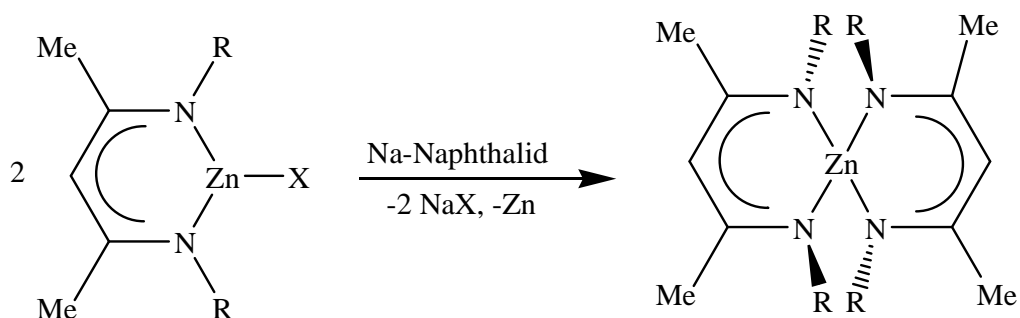


Abb. 3.12 Ausgewählte strukturell charakterisierten Zn-Zn-Verbindungen.^[66,137-145]

Alle bereits strukturell charakterisierten niedervalenten Zinkverbindungen wurden durch Wurtz-analoge Kupplungsreaktionen aus halogensubstituierten Verbindungen LZnX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, L = sterisch anspruchsvoller Ligand) durch Reaktion mit einem Reduktionsmittel (Na , K , KH usw.) dargestellt.^[56, 137-139] Daraufhin untersuchten wir die Reaktion von MesnacnacZnX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) mit einigen Reduktionsmitteln wie Na , K , Na-Naphthalid ^[146] und K-Graphit ^[147], wobei jedoch stets nur der Zn(II) -Komplex $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}$ **13** isoliert werden konnte (Abb. 3.13). Möglicherweise kommt es *in situ* zur Bildung von $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}_2$, welches weiter zum $\text{Mesnacnac}_2\text{Zn}$ und elementarem Zink disproportioniert.^[148] Dies lässt auf eine unzureichende kinetische Stabilisierung der Zn-Zn -Einheit durch den vergleichsweise sterisch wenig anspruchsvollen Mesnacnac -Liganden

unter den gewählten Reaktionsbedingungen schließen. Daraus wird ersichtlich, dass die Synthese der niedervalenten Zink-Verbindungen durch die Reduktion der halogensubstituierten Komplexe nicht ausnahmslos möglich ist. Im Gegensatz dazu wurde die Zielverbindung durch Reaktion von Cp^*_2Zn_2 mit MesnacnacH bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ligandenaustausch erhalten.^[149]



R = Mes
X = Cl, I

Abb. 3.13 Synthese von Mesnacnac₂Zn **13**.^[148]

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** zeigt die erwarteten Resonanzen der Mesnacnac-Gruppe, wobei das Signal für die *ortho*-CH₃-Gruppen des Mesitylrestes deutlich zu höherem Feld (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta = 1.96$) verschoben ist. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** wurden aus einer Lösung in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

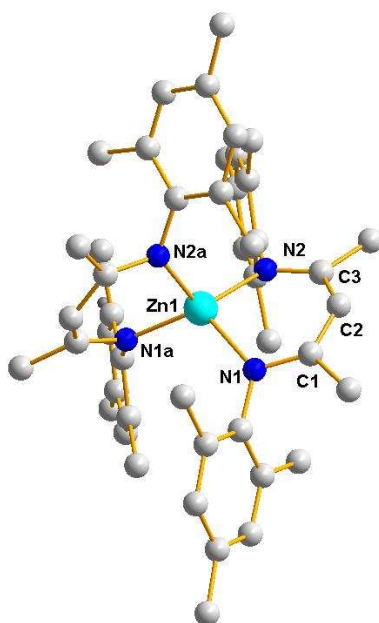


Abb. 3.14 Struktur von Mesnacnac₂Zn **13**.^[148]

13 kristallisiert in der monoklinen Kristallstruktur der Raumgruppe C2/c mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Das zentrale Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der endozyclische N1-Zn1-N2-Bindungswinkel mit $94.98(6)^\circ$ deutlich kleiner als die exozyclischen Bindungswinkel N1-Zn1-N1a ($113.26(9)^\circ$), N1-Zn1-N2a/N2-Zn1-N1a ($116.27(6)^\circ$) und N2-Zn1-N2a ($122.45(8)^\circ$) ist. Die β -Diketiminat-Einheit liegt in der Bootkonformation vor und das zentrale Zn-Atom ragt um $0.680(3)$ Å aus der planaren Ringebeine heraus. Die Summe der Bindungswinkel an N1, N2, C1 und C2 beträgt jeweils fast 360° . Darüber hinaus weisen die nahezu identischen N-C- (N1-C1 $1.332(2)$, N2-C3 $1.330(2)$ Å) und C-C-Bindungslängen (C1-C2 $1.403(3)$, C2-C3 $1.403(3)$ Å) auf die Delokalisierung der π -Elektronen in dem sechsgliedrigen β -Diketiminatring hin. Vergleichbare strukturelle Parameter wurden bereits in Biskomplexen $\{[(R)N(Me)C]_2CH\}_2Zn$ ($R = 2\text{-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_4$, $2,6\text{-Et}_2\text{-C}_6\text{H}_3$)^[82] und $\{[(R)N(Me)C]_2CH\}_2M$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba; } R = ^i\text{Pr, } ^t\text{Bu, } 2\text{-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_4, 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$)^[7,37,150,151] beobachtet.

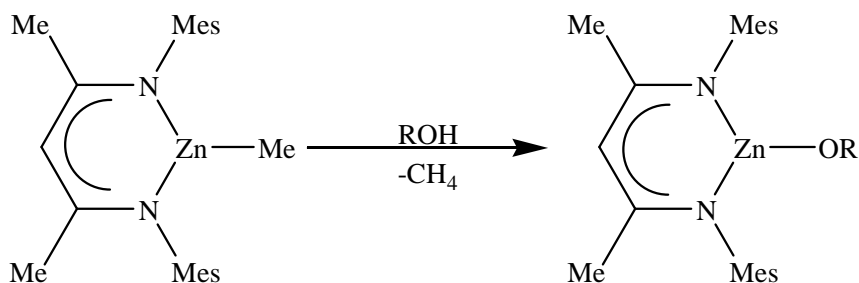
Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel von **13** sind in der folgenden Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
N1-C1	1.332(2)	N1-Zn1-N2	94.98(6)
N2-C3	1.330(2)	N1-Zn1-N1a	113.26(9)
C1-C2	1.403(3)	N1-Zn1-N2a	116.27(6)
C2-C3	1.403(3)	N2-Zn1-N1a	116.27(6)
		N2-Zn1-N2a	122.45(8)

3.3.2 Alkanabspaltungsreaktionen

Amid- und Alkoxidkomplexe der Form LZnX ($\text{X} = \text{NR}_2, \text{OR}$; $\text{L} = \beta$ -Diketiminat) werden bereits erfolgreich als aktive Katalysatoren bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von Lactiden^[83-89] und der Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid^[79-82] eingesetzt. Durch zahlreiche Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Aktivität des Katalysators durch sterische und elektronische Eigenschaften des Liganden erheblich beeinflusst wird. Unser Interesse galt daher der Synthese und der strukturellen Charakterisierung bislang unbekannter MesnacnacZnOR-Komplexe ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$).



$\text{R} = \text{Me}$ **14**, Et **15**, ${}^i\text{Pr}$ **16**

Abb. 3.15 Synthese von β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexen **14**, **15**, **16**.

Die Reaktion von MesnacnacZnMe mit ROH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$) verläuft bei RT unter Abspaltung von Methan und Bildung der gewünschten Alkoxidkomplexe **14** - **16**.^[148]

Die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **14** - **16** zeigen die erwarteten Signale des Mesnacnac-Liganden und die zusätzlichen Resonanzen der OR-Gruppen in der erwarteten relativen Intensität 1:1. Dagegen ist das Signal für die Zn-Me-Gruppe gänzlich verschwunden. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Lösungen in THF (**14**, **15**) bzw. Benzol (**16**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

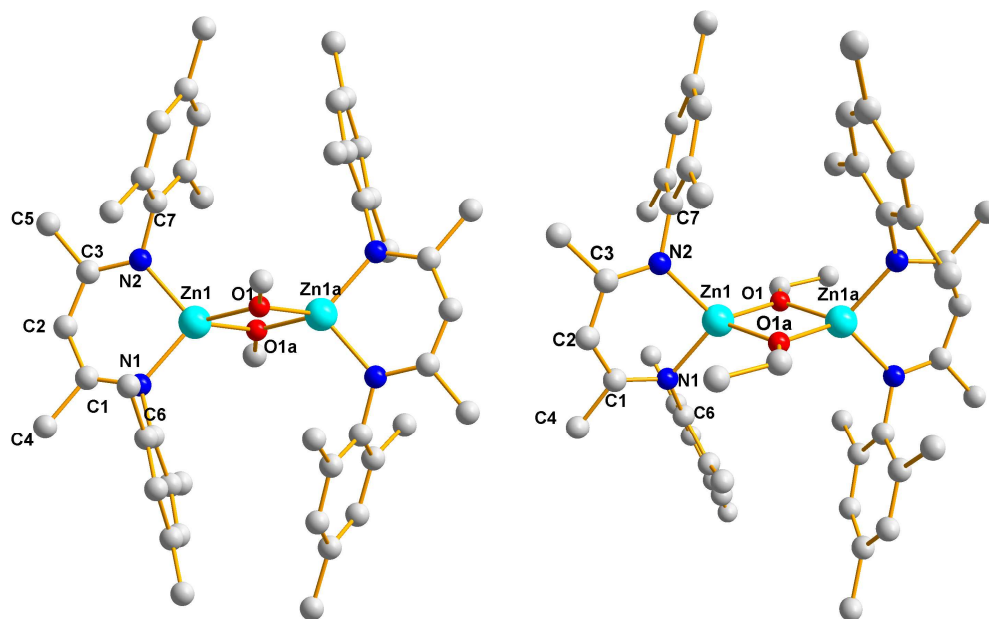


Abb. 3.16 Strukturen von MesnacenacZnOMe **14** und MesnacenacZnOEt **15**.^[148]

14 und **15** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle, **16** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. **14** - **16** liegen im Festkörper dimer mit verbrückenden OR-Gruppen vor. Die zentrale Einheit dieser Strukturen besteht aus dem viergliedrigen Zn_2O_2 -Ring, wobei das Zn-Atom, wie auch bei den in der Literatur beschriebenen dimeren Komplexen $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnOR}\}_2$, verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Nur die Verbindung $\{[(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnO}^t\text{Bu}$ ^[88] mit sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butoxy-Substituenten liegt monomer vor. Die Summen der Bindungswinkel an N1, N2, C1 und C3 in **14** - **16** liegen zwischen 359.9 und 360° und die sechsgliedrigen β -Diketiminatringe sind jeweils nahezu planar. Die nahezu identischen N-C- ($1.325(5)$, $1.340(5)$ **14**, $1.326(5)$, $1.321(5)$ Å **15**) und C-C-Bindungslängen ($1.394(5)$, $1.406(5)$ **14**, $1.393(5)$, $1.406(5)$ Å **15**) liegen zwischen den typischen Werten für Einfach- und Doppelbindungen und deuten somit auf die delokalisierte π -Bindungen hin. Dagegen ist die Delokalisierung der π -Elektronen in **16** gestört, wie die unterschiedlich langen C-C-Bindungen zeigen (C1-C2 $1.422(13)$, C2-C3 $1.383(12)$ Å). Die Bindungslängendifferenz ist vermutlich auf repulsive Wechselwirkungen zwischen den sterisch anspruchsvollen Mesnacenac und ^iPr -Liganden zurückzuführen.

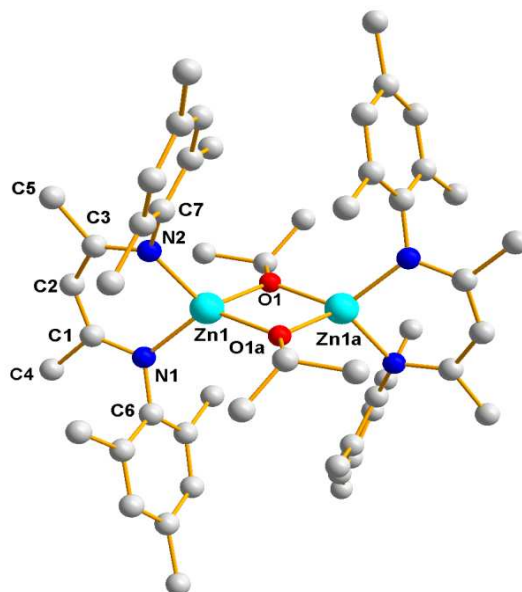


Abb. 3.17 Struktur von MesnacnacZnO^{*i*Pr} **16**.^[148]

Diese abstoßenden Wechselwirkungen nehmen mit wachsendem sterischen Anspruch der Alkoxid-Gruppe stetig zu und führen somit zu der steigenden Abweichung der sechsgliedrigen ZnN₂C₃-Ringe aus der planaren Ebene. So ragt das tetraedrisch koordinierte Zinkatom in **14** um 0.419(3) Å, in **15** um 0.524(3) Å und in **16** sogar um 0.592(3) Å aus der planaren Ringebene hinaus. Analoge Tendenzen wurden bereits für Komplexe DippnacnacZn^{*t*Bu}(thf) und DippnacnacZnPh^[130] beobachtet. Mit steigendem sterischen Anspruch der Alkoxid-Substituenten nehmen auch die Zn-N-Bindungslängen zu (1.973 **14**, 1.980 **15**, 1.993 Å **16**). Dagegen sind die Zn-O- und Zn-N-Bindungslängen und die endocyclischen N-Zn-N-, O-Zn-O- und Zn-O-Zn-Bindungswinkel in **14** - **16** nahezu gleich und zeigen keine starken Unterschiede zu den bekannten β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexen $\{[(2,6\text{-Et}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CHZnOR}\}_2$ ^[82,85] (R = Me, Et, ^{*i*}Pr) und $\{[2,6\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CHZnO}^i\text{Pr}\}_2$.^[82,85]

Wie bereits erwähnt, werden die vergleichbaren Dippnacnacalkoxidkomplexe erfolgreich als aktive Katalysatoren bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von Lactiden und der Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ eingesetzt. Die Studien zur katalytischen Aktivität von Mesnacnaczinkalkoxiden stehen noch aus.

Die ausgewählten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.5 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

	14	15	16
Zn1-N1	1.997(4)	1.981(3)	1.990(7)
Zn1-N2	1.969(3)	1.978(3)	1.995(7)
Zn1-O1	1.951(3)	1.987(3)	1.952(5)
Zn1-O1a	1.983(3)	1.949(3)	2.005(5)
N1-C1	1.325(5)	1.326(5)	1.339(2)
N1-C6	1.433(5)	1.435(5)	1.451(2)
N2-C3	1.340(5)	1.321(5)	1.347(2)
N2-C7	1.439(5)	1.439(5)	1.437(2)
C1-C2	1.394(5)	1.393(7)	1.422(2)
C2-C3	1.406(5)	1.406(5)	1.383(2)
N1-Zn1-N2	98.3(2)	97.5(2)	96.1(3)
N1-Zn1-O1	118.1(2)	117.4(2)	124.1(3)
N2-Zn1-O1	125.6(2)	118.3(2)	122.2(3)
O1-Zn1-O1a	81.3(2)	82.4(2)	81.1(2)
Zn1-O1-Zn1a	98.7(2)	97.6(2)	98.9(2)
Zn1-N1-C1	119.8(2)	118.5(3)	119.6(6)
Zn1-N1-C6	121.2(2)	122.8(3)	124.8(5)
Zn1-N2-C3	118.9(2)	119.1(3)	118.4(7)
C1-N1-C6	118.9(3)	118.7(4)	115.6(7)
N1-C1-C2	124.2(3)	124.6(4)	123.6(9)
N2-C3-C2	124.9(4)	123.9(4)	124.9(4)
C1-C2-C3	129.4(4)	129.5(4)	129.0(8)
C2-C1-C4	116.1(4)	116.2(4)	116.4(8)
C2-C3-C5	116.1(3)	116.9(3)	116.6(8)

3.4 Darstellung des Hydridkomplexes MesnacnacZnH

Die erste Organozinkverbindung ZnEt_2 wurde im Jahr 1848 von *Frankland* aus Zink und Ethyliodid hergestellt.^[152] Obwohl er annahm, dass die Darstellung des Zinkhydrids durchaus möglich wäre, hat es weitere 100 Jahre gedauert bis ZnH_2 synthetisiert werden konnte.^[62] Seitdem konnten einige Zinkhydridkomplexe wie z. B. $\text{Na}_2[\text{ZnEt}_4(\mu\text{-H})_2]$ und $\text{Na}_3[\text{Zn}_2\text{Pr}_6(\mu\text{-H})]$ ^[153] synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

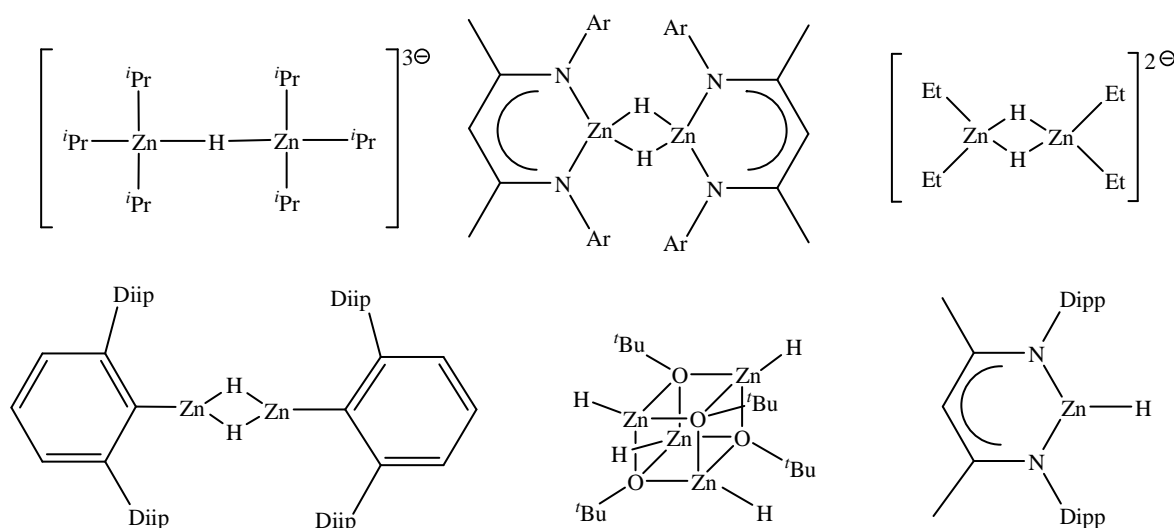
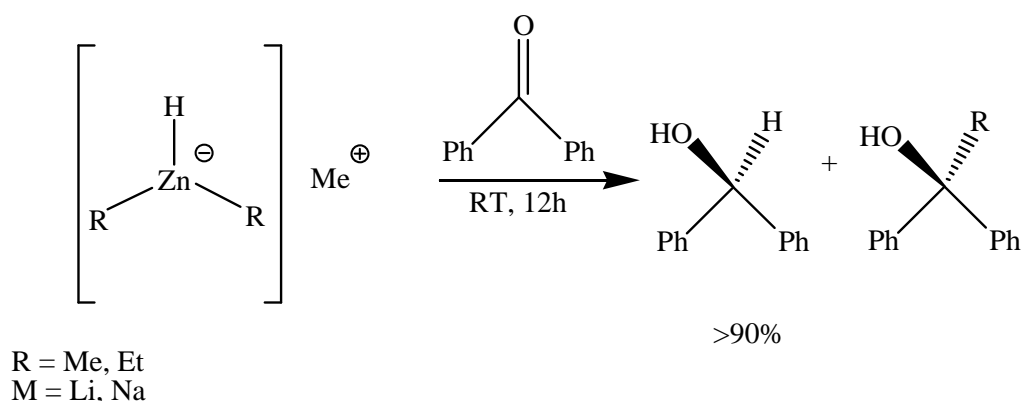


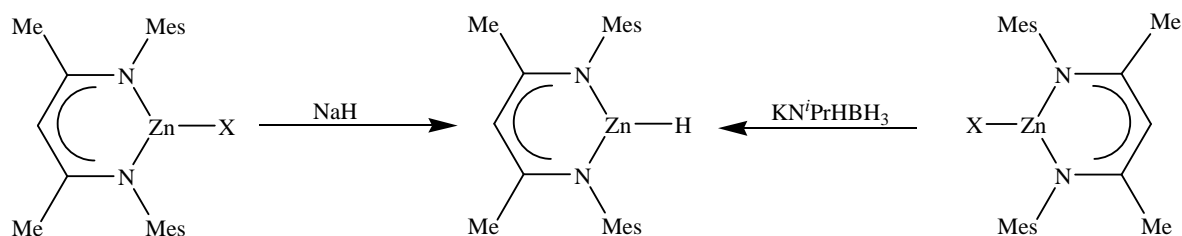
Abb. 3.18 Ausgewählte Zn-H-Verbindungen.^[65-67,153,154]

Ihre Anwendung finden Organozinkhydride als gute Reduktionsmittel in der organischen Chemie.^[61,155,156] *Uchiyama et al.* berichteten über Dialkylzinkhydrid-„Ate“-Komplexe, welche nicht nur überaus reaktiv sondern auch sehr selektiv sind, wie die erfolgreiche Reduktion von Estern und Amiden sowie Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen und Aminen mit guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen belegen.^[156] Weiterhin wurden diese Zinkhydridkomplexe erfolgreich bei der selektiven 1,2-Reduktion von α,β -ungesättigten Carbonylgruppen, regioselektiven Ringöffnungsreduktion von Epoxiden und chemoselektiven Reduktion von Aldehyden in Anwesenheit von Ketonen eingesetzt. Die Abb. 3.19 zeigt die selektive Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol.

Abb. 3.19 Selektive Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol.^[156]

Darüber hinaus wurden die Zinkhydridkomplexe auch bei der Enzymmodellierung eingesetzt.^[157] Obwohl das Interesse an Organozinkhydriden groß ist, konnten aufgrund der geringen thermodynamischen Stabilität und geringen Löslichkeit von ZnH_2 bis jetzt nur wenige dieser Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Aus diesem Grund galt unser Interesse der Darstellung und anschließender Untersuchung des Mesnacnaczinkhydridkomplexes.

Die Verbindung MesnacnacZnH ^[158] **17** wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit durch die Umsetzung von MesnacnacZnX (X = Cl, I) mit den Hydrierungsmitteln $\text{KN}^i\text{PrHBH}_3$ und NaH gezielt synthetisiert^[67] (Abb. 3.20.).

Abb. 3.20 Synthese von MesnacnacZnH .^[158]

Im ^1H -NMR-Spektrum von **17** in C_6D_6 tritt neben den erwarteten Resonanzen des Mesnacnac-Liganden ein zusätzliches Signal für die Zn-H-Gruppe bei 4.57 ppm auf, was sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Resonanzen für Zn-H in DippnacnacZnH (4.39 ppm)^[67] und in $[\text{Mes}'\text{nacnacZn}(\mu\text{-H})]_2$ (4.84 ppm)^[65] übereinstimmt. Das Hydrid-Signal in THF-d_8 ist zum höheren Feld verschoben und liegt bei 3.39 ppm. Die Verschiebung des Signals ist auf die Koordination des THF-Moleküls an das Metallzentrum und somit auf die Erhöhung der Elektronendichte am Zn-Atom zurückzuführen. Obwohl kein weiteres Signal beobachtet wurde, ist es wahrscheinlich, dass

es in Lösung zur Einstellung eines Monomer-Dimer-Gleichgewichtes kommt. Um dies zu überprüfen wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen durchgeführt (Abb. 3.21).

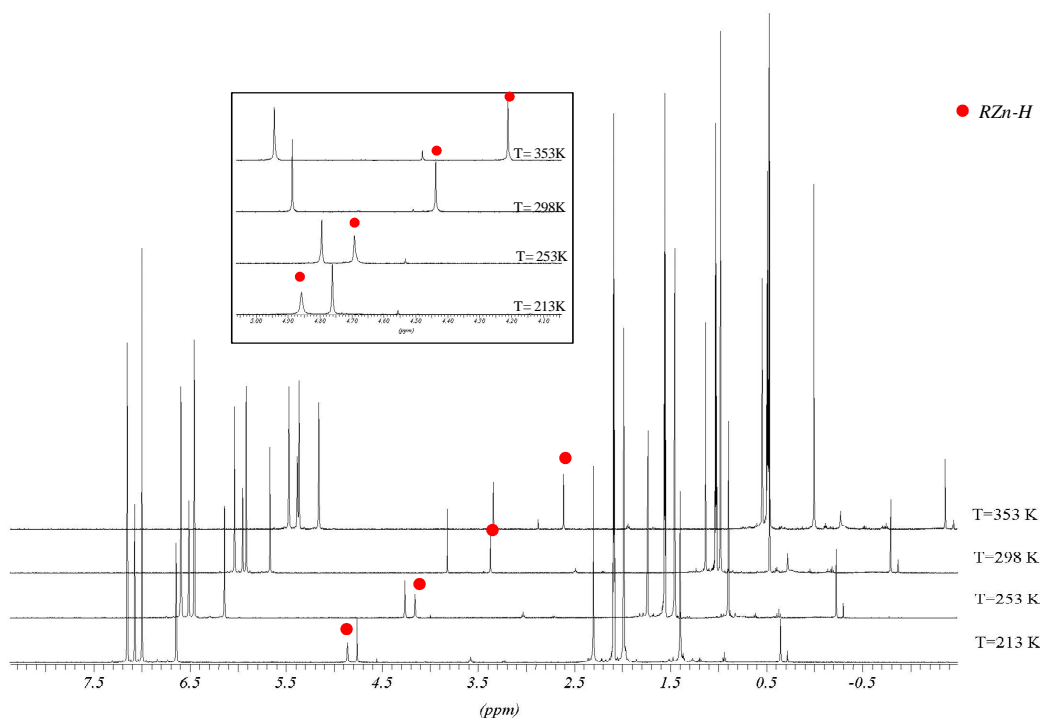


Abb. 3.21 Temperaturabhängiges ^1H -NMR von **17** in Toluol- d_8 .

^1H -NMR-Spektren in THF- d_8 zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur nur eine geringe Verschiebung des Hydrid-Signals, was auf die Koordination des THF-Moleküls an das MesnacnacZnH und die Stabilisierung der monomeren Form hindeutet. Eine starke Verschiebung des Hydrid-Signals tritt dagegen in Toluol- d_8 auf, jedoch wurde ein zusätzliches Signal auch hier nicht beobachtet. Dennoch ist die Bildung eines Monomer-Dimer-Gleichgewichtes, welches bei höheren Temperaturen durch den Entropiegewinn auf die Seite des Monomers verschoben wird, wahrscheinlich.

Aus den **PGSE**-Messungen (**P**ulsed-**g**radient-**s**pin-**e**cho)^[159] wurden die Diffusionskonstanten von **17** in Toluol- d_8 und THF- d_8 bestimmt und über die **Stokes-Einstein-Gleichung (1)** die hydrodynamischen Radien errechnet. Hierbei ergeben sich die Werte von 4.96(25) in Toluol- d_8 und 5.26(26) Å in THF- d_8 .

$$r = RT/6\pi\eta D \quad (1)$$

r = hydrodynamischer Radius

η = Viskosität des Lösungsmittels

R = Gaskonstante

D = Diffusionskonstante

T = Temperatur

Diese Werte stimmen sehr gut mit den Radien der monomeren Verbindungen MesnacnacZnMe (4.65(23) Å in Toluol- d_8) und DippnacnacZnH (5.2(1) Å in Toluol- d_8)^[67] überein und belegen deutlich, dass MesnacnacZnH **17** in der Lösung bevorzugt in der monomeren Form vorliegt.

Im IR-Spektrum von **17** findet sich eine Bande bei $\nu = 1478 \text{ cm}^{-1}$, die der ZnH-Gruppe zugeordnet werden konnte. Die Untersuchungen von *Kubas et al.* zeigten, dass die Zn-H-Banden in den (μ -H)-verbrückten dimeren Komplexen wie z. B. $[\text{NaZnH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, $[\text{LiZnH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} liegen.^[160] Dagegen sind die Banden für den terminalen Hydrid wie z. B. in $\text{ZnHN}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, zwischen 1600-2100 cm^{-1} zu finden.^[155,161,162] Aus diesen Werten wird ersichtlich, dass **17** im Festkörper als (μ -H)-verbrückte dimere Verbindung vorliegt.

Für die Verbindung **17** wurden zwei unabhängige Einkristallstrukturen, welche die Bildung von zwei polymorphen Formen zeigen, erhalten (Abb. 3.22).

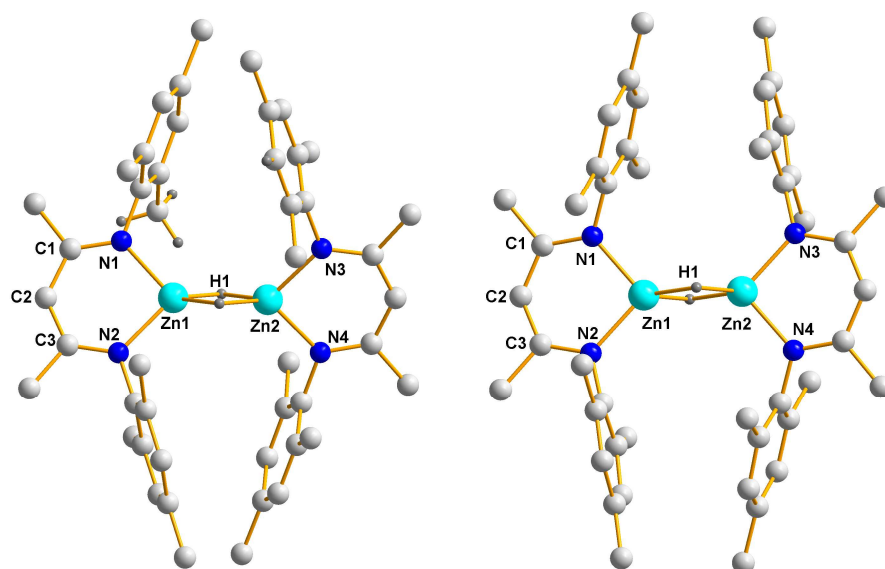


Abb. 3.22 Polymorphe Strukturen von **17a** und **17b**.^[159]

Die Verbindung **17** kristallisiert entweder in der monoklinen Raumgruppe P2/n mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle (**17a**) oder in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle (**17b**). Während **17a** eine C₂-Achse besitzt, weist **17b** ein Inversionszentrum auf. Die C₃N₂Zn-Ringe sind, wie auch in [Mes'nacnacZn(μ -H)]₂^[65], DippnacnacZnH^[67], DippnacnacZnN(SiMe₃)₂^[82] und DippnacnacZn(μ -H)₂BH₂^[128] jeweils nahezu planar mit einem aus der Ebene hervorragendem Zn-Atom. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen **17a** und **17b** besteht in verschiedenen Koordinationsmodi am Zn-Atom. In **17a** sind die sechsgliedrige C₃N₂Zn-Ringe wie in [Mes'nacnacZn(μ -H)]₂^[65] um 42.6° gegeneinander verdreht, während die Ringe in **17b** eine koplanare Orientierung annehmen. Das resultiert in unterschiedlichen Zn-N-Bindungslängen (**17a**: 2.0046(16), 2.0056(17), **17b**: 1.971(2), 1.975 (2) Å) während die C-N- (**17a**: 1.333(3), 1.332(3), **17b**: 1.331(4), 1.333(3) Å) und C-C-Bindungslängen (**17a**: 1.409(3), 1.401(3), **17b**: 1.397(4), 1.406(4) Å) nahezu gleich lang sind.

Die Zn-Zn-Abstände in den beiden Strukturen variieren um 5 ppm (2.424(5) **17a**, 2.471(7) Å **17b**) und sind vergleichbar mit den Abständen in [Ar'Zn(μ -H)]₂^[66] (2.408(3)) und in [Mes'nacnacZn(μ -H)]₂^[65] (2.451(9) Å), während sie in Mesnacnac₂Zn₂^[149] (2.381(8)) und in Dippnacnac₂Zn₂^[56] (2.349(7) Å) wesentlich kürzer sind.

Tabelle 3.6 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

	17a	17b
Zn-Zn	2.424(5)	2.471(7)
Zn-N1	2.005(2)	1.971(2)
Zn-N2	2.006(2)	1.975(2)
Zn-H	1.798(2)	1.699(3)
C1-N1	1.333(3)	1.331(4)
C3-N2	1.332(3)	1.331(4)
C1-C2	1.409(3)	1.397(4)
C3-C2	1.401(3)	1.406(4)
N(1)-Zn(1)-N(2)	94.10(7)	97.57(1)

3.5 Reaktivitätsuntersuchung von MesnacnacZnH

3.5.1 Insertionsreaktionen mit Heterokumulenen $X=C=Y$

3.5.1.1 Darstellung von MesnacnacZnCHO₂

Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung von MesnacnacZnH **17** sollten auch Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindung durchgeführt werden. Hierzu waren Reaktionen mit Heterokumulenen, insbesondere mit CO₂, von Interesse. Kohlenstoffdioxid ist eine günstige, ausreichend vorhandene und nicht toxische C1-Kohlenstoffquelle,^[91-93] die allerdings thermodynamisch sehr stabil und zudem kinetisch inert ist. Aus diesem Grund sind solche Reaktionen generell von Interesse, in denen CO₂ für die Ausbildung neuer C-X-Bindungen aktiviert wird.^[95,96,105]

In der Literatur sind bislang nur wenige Studien über die Insertion von CO₂ in die Zink-Hydrid-Bindung beschrieben. *Parkin* berichtete im Jahr 1991 über die Reaktion von Tp^{*t*Bu}ZnH (Tp = Pyrazolylborat) mit CO₂ unter Bildung des Formiatkomplexes.^[163] Die Verbindung konnte jedoch nur IR- und NMR-spektroskopisch untersucht werden, so dass die Aussage über die genaue Struktur dieses Komplexes nicht möglich war. Im Jahr 2002 wurde in der Arbeitsgruppe *Vahrenkamp* das monomere Tp^{Ph,Me}ZnOCHO synthetisiert und strukturell charakterisiert (Abb. 3.23).^[157,164]

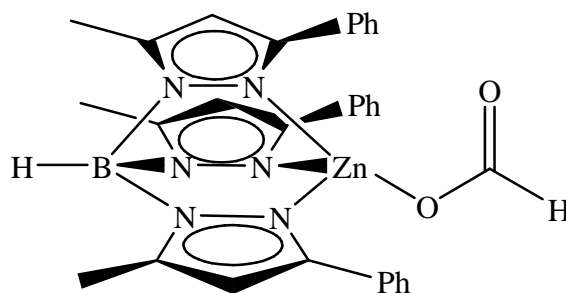


Abb. 3.23 Struktur von Tp^{Ph,Me}ZnOCHO.^[157]

Driess et al. gelang es durch Umsetzung von Zinkhydrid-Clustern [(HZnO^{*t*Bu})_{4-n}(LiO^{*t*Bu})_n] (n = 0-3) mit CO₂ bei Raumtemperatur die korrespondierenden Formiatkomplexe zu synthetisieren.^[165] Dabei spielt Li-Kation bei der Aktivierung der Zn-H-Einheit die entscheidende Rolle. Während [(HZnO^{*t*Bu})₄] nur geringe Aktivität bei der

Hydrierung von CO₂ aufweist, reduzierten [(HZnO^tBu)_{4-n}(LiO^tBu)_n] Kohlenstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zu den korrespondierenden Formiatkomplexen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Umsetzung von ZnH₂ mit CO₂ zu keiner Reaktion führt.^[165]

Wir untersuchten die Reaktion von MesnacnacZnH mit CO₂ unter Normaldruck. Hierzu wurde in eine Lösung von MesnacnacZnH in Toluol bei -78 °C 5 min Kohlenstoffdioxid eingeleitet und anschließend auf RT erwärmt und weitere 10 min gerührt.

Das ¹H-NMR Spektrum in C₆D₆ von **18** zeigt die erwarteten Signale der Mesnacnac-Gruppen und zusätzlich ein Signal bei 8.01 ppm, welches der Formiat-Gruppe zugeordnet werden kann und sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Signalen für Tp^{Ph,Me}ZnCHO₂, (7.58 ppm) und Tp^{tBu}₂ZnCHO₂, (8.01 ppm)^[157,163,167] übereinstimmt. Das Hydrid-Signal des MesnacnacZnH-Komplexes (4.57 ppm)^[158] ist verschwunden.

Die Ermittlung des hydrodynamischen Radius mittels **PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo)**^[159] sollte Erkenntnisse liefern, ob **18** als Monomer oder Dimer in Lösung vorliegt. Der aus der Diffusionskonstante ermittelte hydrodynamische Radius der Verbindung beträgt 5.5 Å (in C₆D₆). Dieser Wert liegt genau zwischen den Werten für ein Dimer (ca. 6 Å) und den Werten für ein Monomer (MesnacnacZnMe von 4.65 Å (in Toluol-d₈) und MesnacnacZnH von 4.96 Å (in Toluol-d₈)). Somit ist die genaue Zuordnung nicht möglich.

Eine weitere Methode die Hinweise auf das Koordinationsmodus der Formiat-Einheit liefert, ist die IR-Spektroskopie. Von *Deacon* und *Phillips* wurde der Zusammenhang zwischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwingungen und dem jeweiligen Koordinationsmodus in Carboxylatkomplexen untersucht.^[168] Dabei stellte sich heraus, dass durch die Frequenzdifferenz der CO-Streckschwingungen (symmetrische und asymmetrische) Δν eine Aussage über die Art der Koordination getroffen werden kann.

$$\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) \quad (2)$$

Δν monodentat >> Δν verbrückend

Nach *Deacon* und *Phillips* liegen die Carboxylatkomplexe mit Δν >> 200 cm⁻¹ monodentat und mit Δν bis 200 cm⁻¹ bidentat verbrückend vor.^[168] Für Formiate wurden ähnliche Werte sowohl für die verbrückende z. B. Cu(O₂CH)₂*4H₂O (Δν = 196), [(en)₃Zn(O₂CH)₂*CH₃OH], (Δν = 225, 203), [(deta)₂Zn(O₂CH)₂]_n (deta = Diethyltriamin)

($\Delta\nu = 248, 213$) wie auch monodentate z. B. $[(\text{HCO}_2)_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{6-}$ ($\Delta\nu = 347$), $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CH})$ ($\Delta\nu = 350 \text{ cm}^{-1}$) Bindungsmodi gefunden.^[169,170]

Das IR-Spektrum von **18** zeigt scharfe Bande bei 1697 cm^{-1} (asymmetrische OCO-Schwingung) und eine weitere Bande bei 1598 cm^{-1} (symmetrische OCO-Schwingung). Daraus ergibt sich der Wert $\Delta\nu = 99 \text{ cm}^{-1}$, welcher auf die verbrückende Koordinationsform des Formiats im Festkörper hindeutet.

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei 25°C aus Toluol innerhalb von 2 h erhalten.

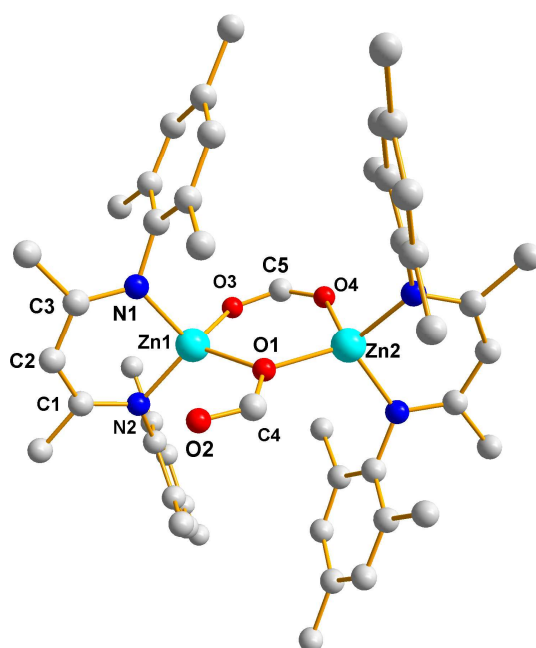
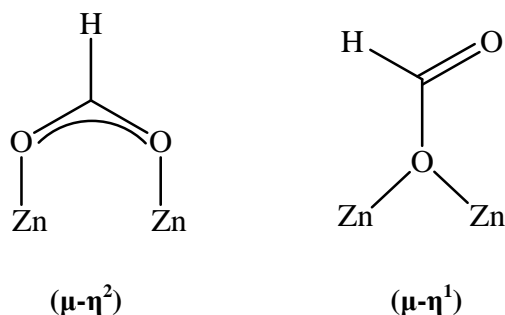


Abb. 3.24 Struktur von MesnacnacZnCHO₂ **18**.

18 kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei voneinander unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle. Die Verbindung liegt als Dimer mit syn-syn- $(\mu\text{-}\eta^2)$ und O-verbrückenden $(\mu\text{-}\eta^1)$ HCO₂-Einheiten vor, wobei die Formiat-Gruppen fehlgeordnet sind (Abb. 3.25). Im Vergleich dazu weist der aus der Literatur bekannte dimere Komplex $[\text{DippnacnacFe}(\mu\text{-OCHO})]_2$ zwei verbrückende bidentate $\mu^2\text{-HCO}_2$ -Einheiten auf.

Abb. 3.25 Koordinationsmodi der HCO_2 -Einheit in **18**.

Die Zn-Atome in **18** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Zn-O-Bindungslängen (2.039(3), 1.995(3), 1.971(2), 1.986(2) Å) und O-Zn-O-Bindungswinkel (98.24(10), 101.96(11)°) sind jeweils nahezu identisch und liegen im Bereich der aus der Literatur bekannten Zn-O-Bindungslängen und O-Zn-O Bindungswinkel in Alkoxo-, und Peroxokomplexen.⁴ Die C5-O3- (1.233(4)), und C5-O4-Bindungslängen (1.236(4) Å) der bidentat verbrückenden μ - HCO_2 -Einheit sind nahezu gleich und liegen zwischen den Werten einer typischen C-O-Einfachbindung (≈ 1.43 ppm)^[171] und einer typischen C=O-Doppelbindung (≈ 1.19 ppm),^[171] was auf die Delokalisierung der π -Elektronen hindeutet. Die C-O-Bindungslängen (C4-O1 1.322(5), C4-O2 1.154(7) Å) der O-verbrückenden Form unterscheiden sich deutlich voneinander. Diese Werte belegen, dass die π -Elektronen vorwiegend am O2 lokalisiert sind. Die O3-C5-O4- und O2-C4-O1-Bindungswinkel (129.1(4), 120.7(5)°) sind mit denen literaturbekannter Komplexe [DipnacnacFe(μ -OCHO)]₂ (127.9(2))^[60] und [Tp^{Ph,Me}Zn(OCHO)] (124.2(5))^[157] vergleichbar.

Tabelle 3.7 fasst ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **18** zusammen.

⁴Die Werte für die Zn-O-Bindungslängen liegen zwischen 1.917 und 2.480 Å mit dem Mittelwert von 2.082 Å. Die O-Zn-O-Bindungswinkel liegen zwischen 76.35 und 109.94°, dabei beträgt der Mittelwert 98.68°. Cambridge Structural Database (CSD) Version 5.29, November 2009. Update Mai 2010.

Tabelle 3.7 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn1-O1	1.971(2)	N1-Zn1-N2	100.9(2)
Zn1-O3	2.039(3)	O1-Zn1-O3	98.2(2)
Zn2-O1	1.995(3)	N3-Zn2-N4	101.3(2)
Zn2-O4	1.986(2)	O1-Zn2-O4	101.7(2)
C5-O3	1.233(4)	O3-C5-O4	129.1(4)
C5-O4	1.236(4)	O2-C4-O1	120.7(5)
C4-O1	1.332(5)	Zn1-O1-Zn2	123.3(5)
C4-O2	1.154(7)		

3.5.1.2 Darstellung von *MesnacnacZnCH*(*i*PrN)₂

Nach der erfolgreichen Insertionsreaktion von CO₂ in die Zn-H-Bindung von **17** sollten weitere Umsetzungen mit Heterokumulenen untersucht werden. Die Reaktion von MesnacnacZnH mit Carbodiimid C(*i*PrN)₂ bei RT führt zur Bildung von MesnacnacZnCH(*i*PrN)₂ **19**. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **19** zeigen die erwarteten Signale für Mesnacnac- und Formamidinat-Substituenten. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Hydrid-Signal nicht mehr vorhanden, dagegen tritt ein Signal bei 7.3 ppm (C₆D₆, 25 °C) auf, welches dem HCN₂ zugeordnet werden konnte.

Im IR-Spektrum von **19** ist die Bande der Formamidinat-Gruppe bei $\nu_{(\text{NCN})} = 1555 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Dies stimmt sehr gut mit den literaturbekannten Werten $\nu_{(\text{NCN})} = 1553$ in Rh₂(form)₂(μ-PPh₂Py)₂(O₂CCF₃)Cl,^[172] $\nu_{(\text{NCN})} = 1557$ in Rh₂(form)₂(μ-PPh₂Py)₂I₂,^[172] $\nu_{(\text{NCN})} = 1565$ in Rh₂(form)₂(μ-O₂CCF₃)(μ-PPh₂Py)(O₂CCF₃)^[172] und $\nu_{(\text{NCN})} = 1550$ in RuH(RNCHNR)(Cyttp) (R = *p*-Tol, Cy, Cyttp = PhP[(CH₂)₃P(C₆H₁₁)₂]₂)^[173] überein.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten (Abb. 3.26).

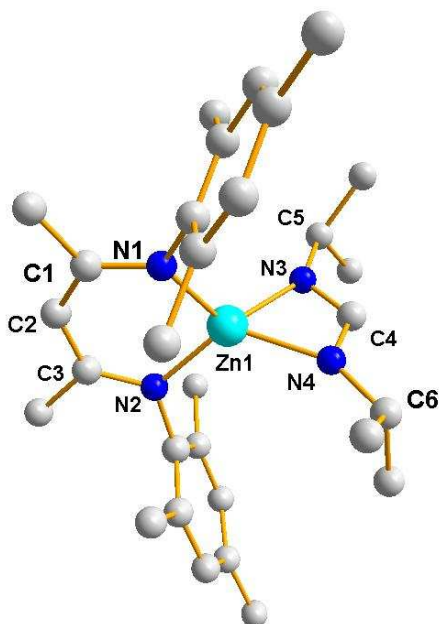


Abb. 3.26 Struktur von MesnacnacZnCH(*i*PrN)₂ **19**.

19 kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier voneinander unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zum dimeren MesnacnacZnCHO₂ liegt MesnacnacZnCH(ⁱPrN)₂ aufgrund der sterisch anspruchsvollen *iso*-Propyl-Gruppen am Stickstoff monomer vor. Die beiden Liganden, β -Diketiminat und Formamidinat, sind η^2 -chelatisierend, wie auch in [DippnacnacFeCH(ⁱPrN)₂]^[60] und [DippnacnacMgCH(CyN)₂]^[55] am zentralen Zinkatom koordiniert. Die η^2 -chelatisierende Koordination der β -Diketiminat- und Formamidinatliganden führt zur verzerrt tetraedrischen Umgebung des zentralen Zn-Atoms. Der N-Zn-N-Bisswinkel des sechsgliedrigen β -Diketiminatringes (N(1)-Zn-N(2) 97.19(15)°) ist erwartungsgemäß größer als der des viergliedrigen Formamidinatringes (N(3)-Zn-N(4) 65.72(15)°). Die Stickstoffatome in **19** sind dreifach koordiniert, wobei die Zn-N-Bindungslängen des β -Diketiminatrestes (Zn-N1 1.968(4), Zn-N2 1.970(4) Å) aus sterischen Gründen deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungslängen der Formamidinat-Einheit (Zn-N3 2.024(3), Zn-N4 (2.092(4) Å) sind. Die Summe der Bindungswinkel der zentralen Kohlenstoffatom (C1 359.9, C3 360°) und Stickstoffatome (N1 360, N2 359.8, N3 359.7, N4 360°) zeigen die planare Anordnung der Liganden mit sp^2 -hybridisierten C- und N-Atomen. Darüber hinaus liegen die nahezu gleichlangen C-N- (N1-C1 1.338(5), N2-C3 1.330(6), N3-C4 1.314(6), N4-C4 1.311(6)) bzw. C-C-Bindungslängen (C2-C3 1.392(7), C1-C2 1.398(7) Å) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und weisen somit auf die Delokalisierung der π -Elektronendichte über die CN₂- bzw. C₃N₂-Einheit hin. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **19** sind in der Tabelle 3.9 aufgelistet.

Tabelle 3.9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn -N1	1.968(5)	N1-Zn-N2	97.2(2)
Zn - N2	1.970(4)	N3-Zn-N4	65.7(2)
Zn -N3	2.024(3)	C1-C2-C3	129.6(4)
Zn -N4	2.092(4)	C3-N2-Zn	120.4(3)
C1-N1	1.338(5)	C1-N1-Zn	120.7(3)
C3-N2	1.330(6)	Zn-N3-C4	90.2(3)
C4-N3	1.314(6)	Zn-N4-C4	87.4(3)
C4-N4	1.311(6)	N3-C4-N4	127.7(4)

3.5.1.3 Darstellung von *MesnacnacZnOCHN*(*t*Bu)

Isovalenzelektronisch zu Kohlenstoffdioxid sind neben Carbodiimiden auch Isocyanate und Isothiocyanate. Durch die Reaktion von *MesnacnacZnH* mit (*t*Bu)NCO konnte *MesnacnacZnOCHN*(*t*Bu) **20** synthetisiert werden. Neben den typischen Signalen für *Mesnacnac*-Liganden und *tert*-Butylisocyanat bei 0.67 ppm tritt im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 7.9 ppm (C_6D_6 , 25 °C) auf, welches der *HCON*-Einheit zugeordnet werden konnte. Das vergleichbare Signal liegt in *MesnacnacZnCHO*₂ bei 8.01 ppm und in *MesnacnacZnCH*(*i*PrN)₂ bei 7.3 ppm. Das Hydrid-Signal der Zn-H-Gruppe ist nicht mehr vorhanden.

Eine Bande bei $\nu_{(\text{NCO})} = 1545 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von **20** lässt sich der CON-Gruppe zuordnen und ist sehr gut mit den Werten $\nu_{(\text{NCO})} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaH}(\eta\text{-OC(H)NC}_6\text{H}_5)(\eta^2\text{-CHPMe}_2)$,^[174] $\nu_{(\text{NCO})} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaH}(\eta\text{-OC(H)NMeC}_6\text{H}_4)(\eta^2\text{-CHPMe}_2)$,^[174] und $\nu_{(\text{NCO})} = 1552 \text{ cm}^{-1}$ in $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\eta^5\text{-OC(H)NPh})$ ^[175] vergleichbar.

Es wurden bisher keine Kristalle erhalten, so dass keine genaue Aussage über die Struktur der Verbindung getroffen werden kann. In der Abbildung. 3.27 ist die Synthese und mögliche Struktur von *MesnacnacZnOCHN*(*t*Bu) dargestellt.

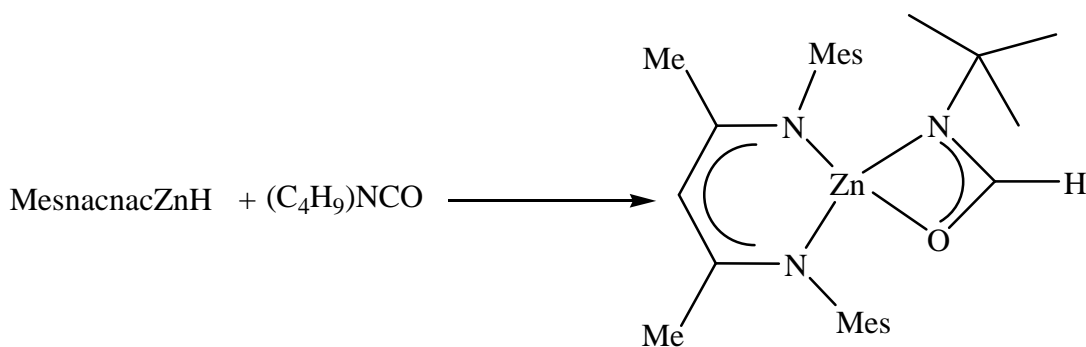


Abb. 3.27 Synthese und mögliche Struktur von *MesnacnacZnOCHN*(*t*Bu) **20**.

3.5.2 Substitutionsreaktionen

Neben den geschilderten Insertionsreaktionen verschiedener Heterokumulene in die Zn-H-Bindung galt unser Interesse auch weiteren Reaktionen des MesnacnacZnH mit den Elementen der Gruppe 15. Seit Jahren werden die Verbindungen zwischen den Metallen der Zinkgruppe (Zn, Cd, Hg) und den Elementen der Stickstoff-Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) intensiv untersucht.^[172-181] So berichteten *Fenske et al.* über zahlreiche Zinkphosphid- und -arsenidkomplexe des Typs $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$, $[\text{Zn}_{10}\text{Cl}_{12}(\text{PSiMe}_3)_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$, $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]\text{C}_7\text{H}_8$, $[\text{Zn}_{10}\text{Cl}_{12}(\text{AsSiMe}_3)_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_4]$, $[\text{PBu}_4]_2[\text{Zn}_6\text{I}_6(\text{AsSiMe}_3)_4(\text{thf})_2]$ ^[182]. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen mit den leichten Elementen der Gruppe 15 (N, P, As), sind die Verbindungen der schweren homologen Sb und Bi nahezu unbekannt. Im Jahr 2005 konnte in der Arbeitsgruppe *Schulz* durch Reaktion von $(\text{dmap})\text{Al}(\text{Me}_2)\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ZnMe_2 der erste Zn-Sb-Cluster strukturell charakterisiert werden.^[183] Vor kurzem synthetisierten *Dehnen et al.* durch die Umsetzung von $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_2[\text{Sn}_2\text{E}_2](\text{en})$ (E = Sb, Bi, crypt = Cryptand) mit ZnPh_2 in 1,2-Diaminoethan (en) und Toluol (tol) die entsprechenden Cluster $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_4[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8](0.5\text{en})(0.5\text{tol})$ und $[\text{K}([2.2.2]\text{crypt})]_3[\text{Sn}_2\text{Sb}_5(\text{ZnPh})_2](0.5\text{tol})$ mit Zn-E-Bindungen.^[184,185]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die gewünschten Zb-Sb-Verbindungen mithilfe der Dehydrosilylierungsreaktion zu synthetisieren. Erste Dehydrosilylierungsreaktionen wurden Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts im Arbeitskreis *Nöth* durchgeführt, wobei B-P-Verbindungen synthetisiert werden konnten.^[186] Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Abspaltung des Me_3SiH . Durch die Reaktion von MesnacnacZnH mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Anwesenheit der starken Lewis-Base *t*Bu-Pyridin bei RT wurde MesnacnacZnSb(SiMe_3)₂(*t*BuPy) **21** synthetisiert.

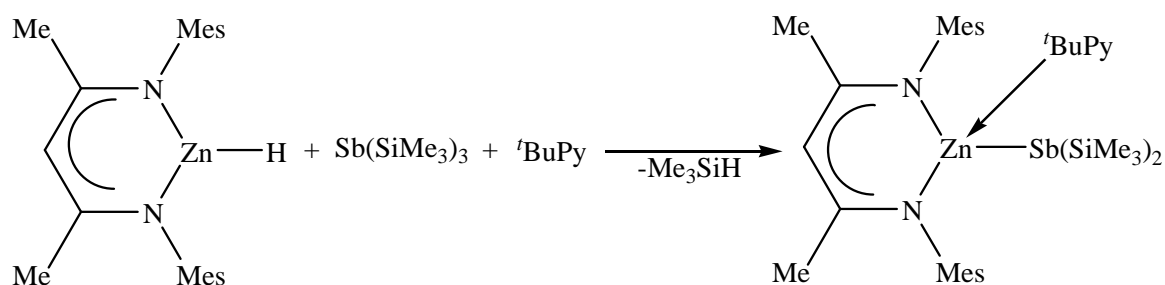


Abb. 3.28 Synthese von MesnacnacZnSb(SiMe_3)₂(*t*BuPy) **21**.

^1H -NMR-Spektren in C_6D_6 zeigen die erwarteten Signale für die Mesnacnac-Gruppe und für $t\text{Bu}$ -Pyridin (0.96, 6.81, 6.88 ppm) sowie zusätzlich ein scharfes Signal für die Methylgruppen am Si-Atom bei 0.31 ppm. Das Hydridsignal des MesnacnacZnH-Komplexes (4.57 ppm) ist nicht mehr vorhanden und die Signale für $t\text{Bu}$ -Pyridin deutlich zum höheren Feld verschoben. Leider konnten keine für eine Einkristallspektroskopie geeigneten Einkristalle von **21** isoliert werden.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Verbindung **21** um das gewünschte Produkt MesnacnacZnSb(SiMe_3) $_2$ ($t\text{BuPy}$) handelt, wurden neben der Dehydrosilylierungsreaktion auch Salzeliminierungsreaktionen durchgeführt.^[187] Dabei wurde MesnacnacZnI mit $\text{LiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $t\text{Bu}$ -Pyridin bei RT zur Reaktion gebracht. Unter Abspaltung von LiI bildet sich die Verbindung **21** (Abb. 3.29).

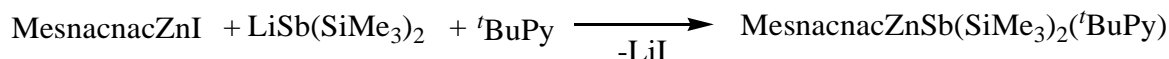


Abb. 3.29 Synthese von **21** durch Salzeliminierungsreaktion.

Dass es sich bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt um MesnacnacZnSb(SiMe_3) $_2$ ($t\text{BuPy}$) handelt, wurde durch die NMR-Spektroskopie bestätigt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind mit denen für Verbindung **21** identisch. Diese Studie bietet ein großes Potential für weitere Untersuchungen. Durch die Wahl der geeigneten Lewis-Basen sowie Reaktionsbedingungen sollte eine Reihe weiterer Verbindungen darstellbar sein.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten zahlreiche neue Mono- und Bisamidinat- bzw. - β -Diketiminat-zinkkomplexe synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Mono- β -Diketiminatzinkkomplexe wurden anschließend in Bezug auf ihre Reaktivität untersucht.

Reduktionsreaktionen von MesnacnacZnX (X = Cl, I) mit zahlreichen Reduktionsmitteln führten jeweils zur Bildung von Mesnacnac₂Zn **13**, welches sich möglicherweise aus der *in situ* gebildeten Zn(I)-Verbindung durch Disproportionierung bildet (Abb. 4.1).

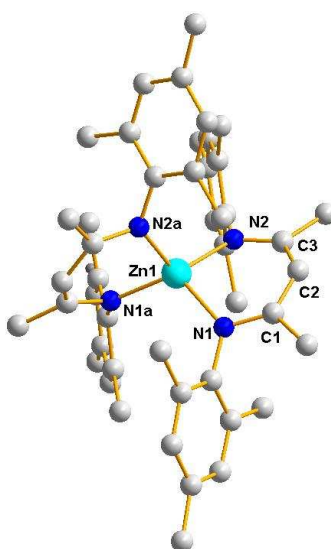


Abb. 4.1 Struktur von Mesnacnac₂Zn **13**.

Durch Alkanabspaltungsreaktion von MesnacnacZnMe mit verschiedenen Alkoholen ROH (R = Me, Et, ⁱPr) bei Raumtemperatur konnten die gewünschten Alkoxidkomplexe **14** – **16** in hohen Ausbeuten synthetisiert und auch strukturell charakterisiert werden (Abb. 4.2).

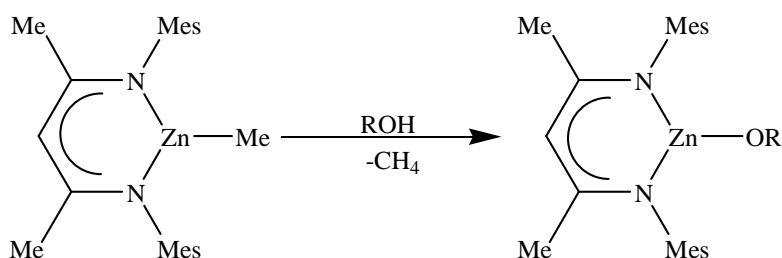


Abb. 4.2 Synthese des β -Diketiminatzinkalkoxidkomplexe (R = Me **14**, Et **15**, ⁱPr **16**).

Die Alkoxidkomplexe **14** - **16** sind im Hinblick auf katalytische Anwendung interessant. Vergleichbare Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Dippnacnac-Liganden wurden bereits erfolgreich als aktive Katalysatoren bei der Ring-Öffnungs-Polymerisation (ROP) von Lactiden^[83-89] und der Copolymerisation von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid^[79-82] eingesetzt.

Durch Reaktion von MesnacnacZnX (X = Cl, I) mit KNⁱPrHBH₃ bzw. NaH konnte MesnacnacZnH **17** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Diese Verbindung kristallisiert in zwei polymorphe Formen **17a** und **17b**.

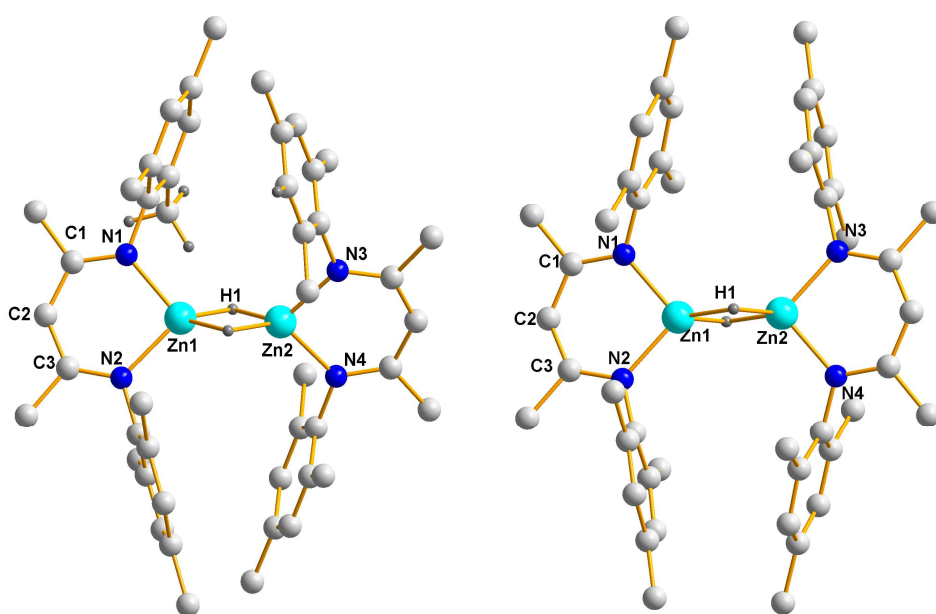


Abb. 4.3 Polymorphe Strukturen von MesnacnacZnH **17a**, **17b**.

Organozinkhydride spielen nicht nur eine große Rolle als Reduktionsmittel in der organischen Chemie, sondern sind auch vielversprechende Edukte für die Insertionsreaktionen von Heterokumulenen in die Zn-H-Bindung. Von besonderem Interesse war dabei die Reaktion von **17** mit CO₂ als nicht toxische und natürlich vorkommende C1-Rohstoffquelle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass CO₂ bereits bei RT in die Zn-H-Bindung insertiert unter Bildung des Formiatkomplexes MesnacnacZnCHO₂ **18** (Abb. 4.4).

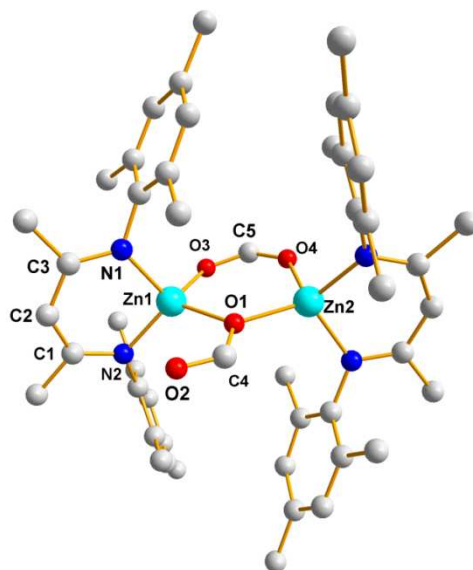


Abb. 4.4 Struktur von MesnacnacZnCHO₂ **18**.

18 liegt im Festkörper dimer vor, wobei die Metallzentren sowohl verbrückend bidentat ($\mu\text{-}\eta^2$) als auch verbrückend monodentat ($\mu\text{-}\eta^1$) von zwei Formiat-Einheiten koordiniert werden. In vergleichbaren literaturbekannten Komplexen wurde bislang nur der bidentat verbrückte ($\mu\text{-}\eta^2$) Koordinationsmodus beobachtet.

Durch Reaktion von MesnacnacZnH mit einem weiteren Heterokumulen, dem Diisopropylcarbodiimid wurde MesnacnacZnCH(ⁱPrN)₂ synthetisiert und strukturell charakterisiert (Abb. 4.5).

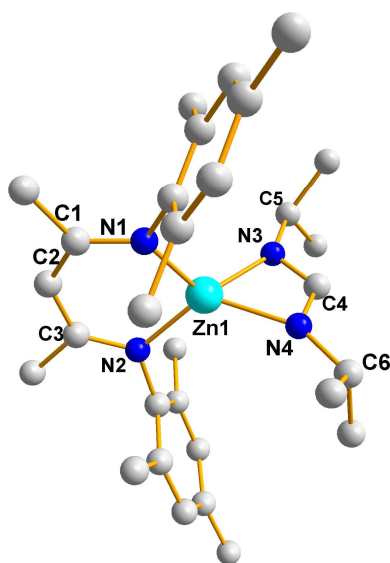


Abb. 4.5 Struktur von MesnacnacZnCH(ⁱPrN)₂ **19**.

Im Gegensatz zum dimeren MesnacnacZnCHO₂ ist **19** aufgrund der sterisch anspruchsvollen ⁱPr-Gruppen an den N-Atomen des Formamidinatrestes, monomer aufgebaut. Die beiden Liganden, β -Diketiminat und Formamidinat, sind η^2 -chelatisierend am zentralen Zinkatom koordiniert.

Weiterhin konnte durch Reaktion von MesnacnacZnH mit *tert*-Butylisocyanat MesnacnacZnOCHN(ⁱBu) **20** synthetisiert und sowohl NMR- wie auch IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Synthesen einer Reihe neuer Zinkkomplexe unter Verwendung N, N'-chelatisierender Liganden. Diese Komplexe sind nicht nur aus akademischer Hinsicht interessant, sondern auch als potentielle Katalysatoren in der Polymerchemie sowie als Precursor für materialwissenschaftliche Fragestellungen von Interesse. Besonders Organozinkhydride bieten für die Zukunft eine große Bandbreite an Folgereaktionen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken

Die verwendeten Verbindungen sind gegenüber Hydrolyse und Oxidation sehr empfindlich. Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter einer Argon-Atmosphäre mit Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde über ein Molekularsieb (4 Å), über Sicapent (P_4O_{10} mit Feuchtigkeitsindikator) und zweimal über 60 °C warmen BTS-Katalysator geleitet. Fast alle verwendeten Lösungsmittel wurden über eine Natrium-Kalium-Legierung getrocknet, destilliert und anschließend entgast. Aufgrund der großen Empfindlichkeit der Verbindungen war ein Ausheizen der Glasgeräte bei 140 °C unerlässlich. Die Geräte wurden im heißen Zustand zusammengebaut und anschließend evakuiert und mit trockenem Argon belüftet. Die Feststoffe wurden in der Glovebox (Fa. MBraun, Garching) gelagert und abgewogen. Die Flüssigkeiten wurden entweder mittels Einwegspritzen oder mittels Umdrücktechnik in die Apparatur überführt. Die deuterierten Lösemittel wurden über einem Molekularsieb (4 Å) getrocknet und anschließend entgast.

5.2 Analytik

NMR-Spektren wurden mittels DMX 300 Spektrometers der Firma Bruker aufgenommen (300 MHz für 1H , 125 MHz für ^{13}C) oder mittels eines Bruker Avance 300 Spektrometer (500 MHz, für 1H ; 125 MHz für ^{13}C). Als interner Standard in 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Signale des jeweiligen Lösungsmittels (Benzol- D_6 : 1H : $\delta = 7.1540$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128.0$ ppm; Toluol- D_8 : 1H : $\delta = 2.03$ ppm, ^{13}C : $\delta = 20.4$ ppm; THF- D_8 : 1H : $\delta = 3.58$ ppm, ^{13}C : $\delta = 128.0$ ppm).

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 mittels Elektronenstoßionisation bei 70 eV aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Bruker-AXC SMART APEX CCD durchgeführt.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510P FT-IR Spektrometer (Nujolverreibung) und mit einem Bruker Alpha FT-IR (ATR) Spektrometer aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Firma Büchi, Flawil, Schweiz in verschlossenen Kapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Analysator Fa. CE Instruments (Typ EA 1110) gemessen.

DFT-Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 03 durchgeführt. Die Molekülstruktur und die Energie wurden durch eine komplette Energieoptimierung über alle geometrischen Parameter auf dem b3lyp/svp-Niveau berechnet.^[188]

5.3 Analysemethoden

5.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie^[189-192] liefert Informationen über die Struktur der Moleküle, die magnetische Atomkerne enthalten. Bei dieser Untersuchungsmethode wird ein Magnetfeld angelegt und beobachtet, bei welcher Frequenz eines elektromagnetischen Feldes Resonanz eintritt. Bei den üblicherweise verwendeten Feldstärken liegen die Frequenzen der Atomkerne im Radiowellenbereich, die NMR-Spektroskopie ist daher eine Radiofrequenzmethode. Das Prinzip der Kernresonanzspektroskopie basiert auf der Tatsache, dass die meisten Atomkerne einen Eigendrehimpuls p (Kernspin) und damit ein magnetisches Moment μ besitzen.

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I + 1)} \times h/2\pi \quad (3)$$

h = Plancksches Wirkungsquantum

I = Spinquantenzahl

γ = gyromagnetisches Verhältnis

Die Spinquantenzahl I kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen: $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2$ usw. Sobald ein äußeres Magnetfeld B_0 angelegt wird, nimmt der Drehimpulsvektor P bestimmte ausgewählte Winkel zu B_0 ein (Richtungsquantelung des Drehimpulses). Dabei beträgt die Komponente von p in Feldrichtung:

$$p_b = m \times h/2\pi \quad (4)$$

m = magnetische Quantenzahl

Die magnetische Quantenzahl kann die Werte $I, I-1, I-2 \dots -I$ annehmen.

Nur die Isotope, die einen Wert von $I \geq 1/2$ besitzen, haben ein magnetisches Moment und können durch NMR-Spektroskopie detektiert werden. Für jede Spinquantenzahl I gibt es $(2I+1)$ Eigenenergiezustände, die energetisch aufgespalten sind (Kern-Zeemann-Niveaus). Durch Zuführung von Energie in Form elektromagnetischer Strahlung kann das Besetzungsverhältnis der Energieniveaus des Atomkerns beeinflusst werden. Dabei muss die Energie der eingestrahlten Quanten gleich der Energiedifferenz zwischen den Niveaus des Kernmagneten (Resonanzbedingung) sein.

$$\Delta E = h\nu = \mu B_0 \quad (5)$$

Ist die Resonanzbedingung erfüllt, werden die NMR-Übergänge und damit im Empfänger die Signale induziert. Die zur Überführung in den energetisch höheren Zustand erforderliche Energie, bzw. die dazugehörige Frequenz (Resonanzfrequenz) ist nicht nur von der Art des Kerns, sondern auch von dessen Umgebung (Elektronendichte um den Atomkern) abhängig.

Ein NMR-Spektrometer besteht aus einem Magneten, dem Probenkopf und einem Computer für die Steuerung der Messung und die Datenaufzeichnung und -auswertung. Die Probe befindet sich im homogenen Feld eines starken Kryo-Magneten. Der Probenkopf enthält verschiedene elektronische Bausteine wie den Sender, Empfänger, Entkoppler, Lock und Gradientenspulen sowie den Verstärker. Die Sendereinheit liefert die notwendigen Frequenzen im Radiofrequenzbereich. In der Empfängerspule wird eine zur Quermagnetisierung M_y proportionale elektrische Spannung induziert, wobei die Frequenz (Larmor-Frequenz) der des NMR-Übergangs (Resonanzbedingung) entspricht. Nach dem die vom Empfänger und Vorverstärker kommenden Signale mehrmals

verstärkt wurden, erhält man das Interferogramm oder FID (Free Induction Decay). Anschließende Fourier-Transformation liefert dann das NMR-Spektrum.

Die Position des NMR-Signals wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Es ist eine dimensionslose Größe und charakteristisch für die chemische Umgebung der betreffende Atomkern. Ein NMR-Spektrum enthält 3 wesentliche Informationen: Die chemische Verschiebung, das Integral der Resonanzen und die Feinaufspaltung der Signale durch Kopplung. Die chemische Verschiebung δ korreliert sehr stark mit der Elektronendichte der Umgebung vermessener Atomkerne und erlaubt auf diesem Wege die indirekte Detektion funktioneller Gruppen. Zudem wird sie durch Anisotropie-Effekte wie z. B. den Ringstrom-Effekt bei Aromaten beeinflusst, was ebenfalls die Identifizierung größerer Molekülteile erlaubt.

Eine weitere relevante Größe der NMR-Spektroskopie stellt die Signalintensität in Form des Integrals der Resonanz dar. Das Integral einer Resonanz ist proportional zu der relativen Zahl der Atomkerne. Durch die Integration ist es also möglich, die relative Anzahl der Atome, die ein NMR-Signal verursachen, festzustellen, wenn das Signal nicht bei Entkopplungsprozessen durch den NOE (Nuclear Overhauser Effekt) in seiner Intensität verfälscht wird. Die Integration erlaubt es, quantitative Aussagen über das Verhältnis nicht äquivalenter Atomkerne innerhalb einer Verbindung zu machen. Bei Zugabe eines externen Standards bekannter Konzentration ist es mithilfe der Integration auch möglich, Konzentrationsangaben zu machen. Die Fehler bei solchen Messungen liegen im Bereich zwischen 2 und 5%. Die durch Kopplung entstehenden Feinaufspaltungen der Resonanzen erlaubt einerseits Aussagen über die räumliche Nähe von Molekülteilen und andererseits anhand der Größe der Kopplungskonstanten Aussagen zur Stereochemie des Moleküls zu treffen. Die Kombination aus chemischer Verschiebung, Integration und Signalfeinaufspaltung in Verbindung mit modernen 2-dimensionalen Methoden erlaubt heute die sichere Identifizierung von beinahe allen organischen und den meisten Komplexverbindungen.

Neben der Strukturermittlung eignet sich die NMR-Spektroskopie auch für die Messung der Reaktionskinetiken, die Untersuchung von Austauschvorgängen (z. B. tautomere Gleichgewichte) und die Untersuchung von Diffusionsprozessen (DOSY-Messungen).

Eine Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mittels Kernresonanzspektroskopie ist die Messung eines Spin-Echos kombiniert mit einem gepulsten Magnetfeldgradienten (**PGSE Pulsed-Gradient-Spin-Echo**). Durch Anlegen des Feldgradienten wird ein inhomogenes Magnetfeld B_z erzeugt und die Spins werden somit ortskodiert. Dadurch kann die Bewegung der Moleküle relativ zu dem Magnetfeld gemessen werden (Abb. 5.1).

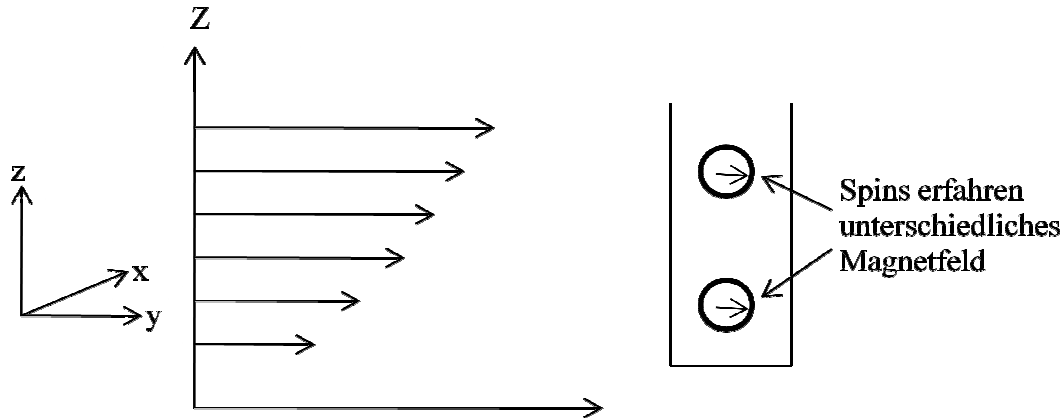


Abb. 5.1 Schematische Darstellung eines inhomogenen Magnetfeldgradienten in z-Richtung.

Das klassische **PGSE-Experiment** besteht aus zwei Radiofrequenzpulsen. Nach den 90°_x - und 180°_y -Anregungsimpulse werden zusätzlich jeweils ein Feldgradient (G_1 und G_2) mit gleicher Phase, Amplitude G und Dauer τ angelegt (Abb. 5.2).

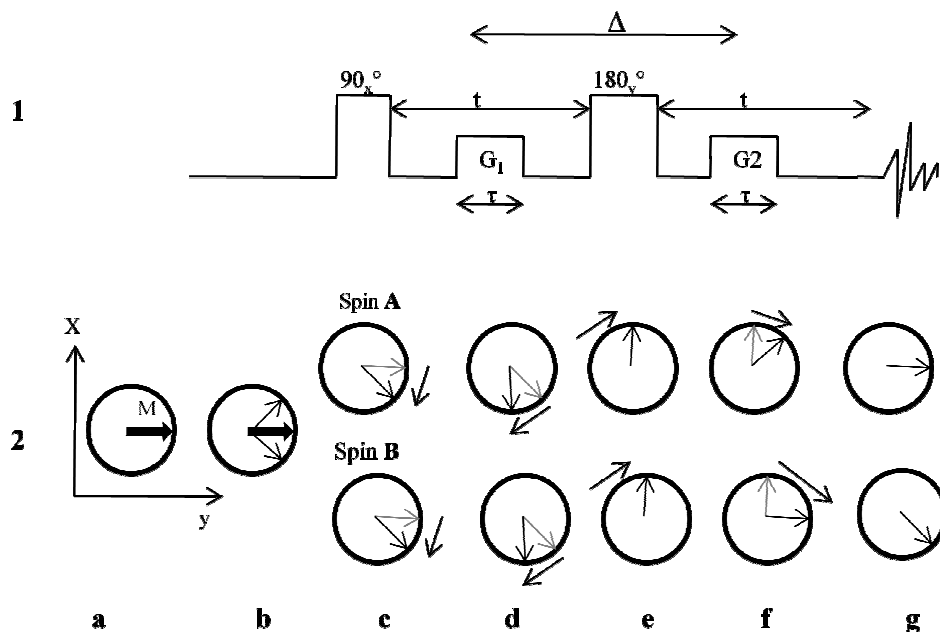


Abb. 5.2 Spin-Echo-Impulsfolge Schematische Darstellung des Magnetisierungsvektors in der x-y-Ebene **1** und der Spins **A** und **B** während der Messung **2**.

Durch den 90°_x -Puls wird der Magnetisierungsvektor M in die x-y-Ebene gekippt **(a)** (Abb. 5.2). Da die Kernspins mit unterschiedlichen Larmor-Frequenzen präzessieren, fächern sie in der x-y-Ebene auseinander (Dephasierung) **(b)**. Wir betrachten nun einzelne Spins **A** und **B** **(c)**. Durch den angelegten Gradienten erfahren die Spins einen Phasensprung **(d)**. Der darauffolgende 180°_y -Puls invertiert den Magnetisierungsvektor **(e)**. Der zweite Gradientenpuls, der exakt gleich dem ersten ist, führt erneut zum Phasensprung und die Spins „laufen“ zusammen **(f)**. Nach der Zeit 2τ erfolgt dann die Refokussierung **(g)**. Die Aufnahme des Spin-Echosignals wird exakt bei 2τ gestartet. Wir betrachten zuerst den Spin **A**, der in der Zeit Δ sich nicht in z-Richtung bewegt hat. Bei diesem Spin hebt der zweite Gradient nach der Invertierung die Wirkung des ersten auf **(f)**. Der Spin **B**, der in der Zeit Δ in z-Richtung gewandert ist, erfährt beim zweiten Gradienten ein anderes Magnetfeld und damit einen anderen Phasensprung als beim ersten Mal **(f)**. Die Refokussierung ist somit nicht vollständig **(g)**. Da die Abnahme der Signalintensität proportional zur zurückgelegten Wegstrecke der Spins in z-Richtung ist, kann dies zur Bestimmung der Diffusionskonstante ausgenutzt werden. Der Zusammenhang zwischen der Intensität des Spin-Echo-Signals und der Diffusionskonstante ist in der Gleichung **6** dargestellt.

$$\ln(I/I_0) = -(\gamma\delta)^2 g^2 (\Delta - \delta/3) D \quad (6)$$

δ = Plancksches Wirkungsquantum

γ = gyromagnetisches Verhältnis

g = Dauer des Gradientenimpuls

Δ = Diffusionswartezeit

I = Signalintensität

I_0 = Signalintensität ohne Gradientenimpulse

D = Diffusionskonstante

5.3.2 IR-Spektroskopie (Infrarotspektroskopie)

Die Infrarotspektroskopie zählt zu den ältesten und meist genutzten spektroskopischen Untersuchungsmethoden. ^[190, 193-195] Das Prinzip der IR-Spektroskopie basiert auf durch IR-Strahlungsabsorption induzierte Strahlung im Molekül. Die Anregung der Schwingung kann mit einem einfachen Modell aus der klassischen Mechanik veranschaulicht werden. Dabei betrachtet man Atome wie Punktmassen, die durch eine elastische Feder verbunden sind. Die Feder dehnt sich und zieht sich mit einer bestimmten Frequenz ν , die von der Bindungsstärke und Masse der Atome abhängig ist, zusammen. Diese Bewegung lässt sich mit Hilfe des Hookschen Gesetzes beschreiben.

$$\nu = k\sqrt{(f((m_1 + m_2))/m_1m_2)} \quad (7)$$

ν = Wellenzahl der Schwingung in cm^{-1} f = Kraftkonstante
 k = Proportionalitätsfaktor m = Atommasse

Die Lage der Absorptionslinien ist von der Art der im Molekül vorhandenen funktionellen Gruppen abhängig. Die Lage sowie die Intensität der Banden lassen genaue Aussagen zu, z. B. über den Substitutionstyp eines Aromaten.

Die IR-Absorptionsbanden werden entweder durch die Wellenlänge λ oder durch ihren reziproken Wert, die Wellenzahl ν ausgedrückt. Das Infrarotspektrum liegt normalerweise zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} .

Das IR-Spektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, dem Proberaum, einem Monochromator, einem Empfänger und einer Registrier- und Auswerteinheit. Als Strahlungsquelle werden glühende Festkörper (z. B. Zirkoniumoxid) eingesetzt. Der Lichtstrahl wird in einen Messstrahl und einen Vergleichsstrahl geteilt, wobei der Messstrahl die Probe durchläuft und das Licht bestimmter Wellenlänge absorbiert. Anschließend werden Vergleichsstrahl und Messstrahl im Monochromator nach Wellenlängen zerlegt und mit Hilfe des Detektors geprüft, ob die Intensität des Messstrahls I gegenüber der Intensität des Vergleichsstrahls I_0 abgenommen hat. Die Transmission $D = I/I_0$ bzw. Adsorption $1/D$ kann dann an der Registriereinheit (Computer oder Schreiber) ausgewertet werden.

Im Gegensatz zum konventionellen Spektrometer, wird in einem FT-Spektrometer das Spektrum als Interferogramm aufgenommen.

Die Schwierigkeiten bei der Deutung von Infrarot-Spektren liegen daran, dass es eine Vielzahl möglicher Schwingungen gibt, die miteinander gekoppelt sind. Es gibt symmetrische und asymmetrische Valenz-, Deformations-, Pendel-, Torsions- und Kippschwingungen (Abb. 5.3).

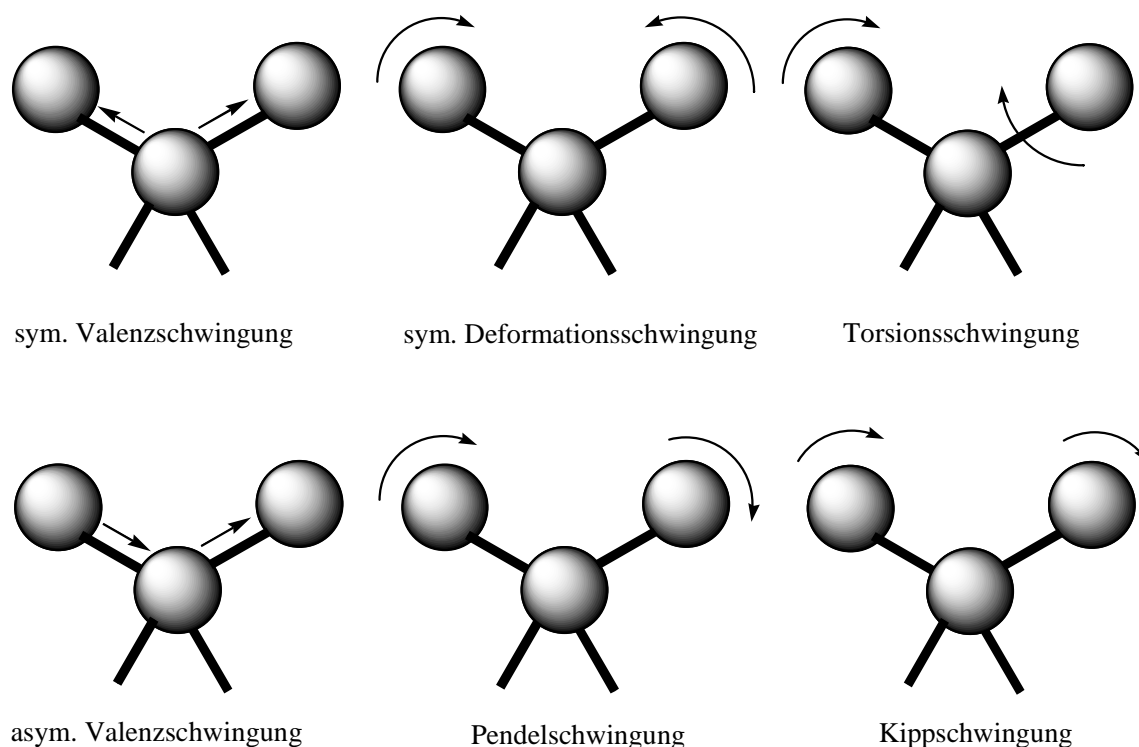


Abb. 5.3 Die verschiedene Möglichkeiten der Schwingung am Beispiel einer Methylengruppe.

Obwohl durch die Vielzahl von Schwingungen die Spektren gewöhnlich kompliziert aufgebaut sind, sind sie jedoch für eine Verbindung wie ein Fingerabdruck charakteristisch.

Es gibt Transmissions- sowie Reflexions-IR-Spektroskopie. Bei der Transmissionsmessung geht die IR-Strahlung durch die Probe hindurch, bei der Reflexion wird diese von der Probe reflektiert. Die Vermessungsart nimmt dabei keinen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden.

5.3.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Interferenzen von Röntgenstrahlen an Kristallen wurden erstmals im Jahr 1912 durch die Physiker *Laue*, *Knipping* und *Friedrich* entdeckt. Damit war ein Verfahren gefunden, welches Informationen nicht nur über die genaue räumliche Anordnung aller Atome in einer kristallinen chemischen Verbindung, sondern auch über die dazugehörigen Bindungslängen und Bindungswinkel liefert. Außerdem erhält man eine genaue Aussage über die stöchiometrische Zusammensetzung und die Dichte des Kristalls.

Für die Kristallstrukturanalyse^[193,196] werden meistens Einkristalle verwendet. Ein Einkristall besteht aus regelmäßig aufgebauten kleinen Einheiten, den Elementarzellen. Die Elementarzelle enthält bereits sämtliche Strukturinformationen einschließlich der Symmetrie des Kristalls und wird durch die Gitterkonstanten a , b , c sowie durch die drei zwischen den Basisvektoren aufgespaltene Winkel α , β , γ charakterisiert. Die Eckpunkte der Elementarzellen liegen jeweils auf einer Schar paralleler Netzebenen, mit dem gleichen Netzebenenabstand d . Die Orientierung der Netzebene wird durch Miller-Indizes (h, k, l) , welche den Kehrwerten der Achsenabschnitte auf den Basisvektoren entsprechen, beschrieben.

Die Atomabstände in einem Kristallgitter liegen in der Größenordnung von den Röntgenstrahlen, somit wirken die Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter. Nach dem Bragg'schen Gesetz $2 d \sin\theta = n \lambda$ (λ = Wellenlänge, $n = 1, 2, 3 \dots$) müssen die Röntgenstrahlen unter einem bestimmten Einfallswinkel θ auf den Kristall eintreffen. Die Reflexion erfolgt anschließend unter demselben Winkel. Dementsprechend ist die Richtung der gebeugten Röntgenstrahlen genau festgelegt. Damit es nicht zur Auslöschung der Strahlen durch die Interferenzen kommt, muss die Wegdifferenz der reflektierenden Röntgenstrahlung an den benachbarten Kristallebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ betragen (Reflexionsbedingung). Aus der Bragg'schen Gleichung ergibt sich der reziproke Zusammenhang zwischen den Netzebenen und dem Beugungswinkel ($|d| \approx 1/\sin \theta$), dadurch werden die d -Vektoren umso kürzer, je höher die Miller-Indizes und auch die Beugungswinkel sind. Alle d -Vektoren enden somit innerhalb der Elementarzelle. Aus diesem Grund werden die Kehrwerte $d^* = 1/d$ der Netzebenenabstände eingesetzt. Daraus ergibt sich folgende Vektorgleichung:

$$\mathbf{d}^* = \mathbf{h}(\mathbf{b} \times \mathbf{c})/V + \mathbf{k}(\mathbf{c} \times \mathbf{a})/V + \mathbf{l}(\mathbf{a} \times \mathbf{b})/V \quad (8)$$

wobei V das Volumen der Elementarzelle, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} die Vektoren und \mathbf{h} , \mathbf{k} , \mathbf{l} die Miller-Indizes sind. Die Gesamtheit der Vektoren \mathbf{d}^* charakterisiert somit ein reziprokes Gitter. Das reziproke Gitter stellt das Beugungsbild eines Kristalls dar und liefert somit nicht nur die Informationen über die Symmetrie, sondern auch über die Lage und Intensität der Reflexe. Aus der Symmetrie des Beugungsbildes kann das Kristallsystem, in dem die Verbindung kristallisiert, ermittelt werden. Durch die Berücksichtigung der dazugehörigen Reflexintensitäten wird die Raumgruppe bestimmt. Die Lage der Reflexe ermöglicht die Aussage über die Gitterkonstanten des Kristallgitters. Während die Reflexlage nur die Größe und Form der Elementarzelle angibt, liefert die Reflexintensität wertvolle Informationen über die Zusammensetzung der Elementarzelle und damit die Struktur der Verbindung.

Die Messung der Reflexintensitäten wird mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers durchgeführt. Dabei ist es wichtig, eine große Zahl von Reflexen zu erfassen (1000 bis 50000). Aus der Bragg'schen Gleichung geht hervor, dass es zur Erzeugung der Beugungsreflexe und somit zur Messung der Intensitäten entweder die Wellenlänge oder die Beugungswinkel variiert werden müssen. Es hat sich etabliert, die Wellenlänge konstant zu halten und den Kristall im Röntgenstrahl zu drehen, so dass nacheinander alle Netzebenen detektiert werden können.

Der große Vorteil der Einkristalldiffraktometrie liegt in der genauen und zeitsparenden Intensitätsmessung, wobei die detektierten Messwerte unmittelbar nach der Messung ausgewertet werden können. Die gemessenen Intensitätswerte werden unter der Berücksichtigung des diffusen Untergrunds, sowie des systematischen Messfehlers, welcher durch die Kristallbewegung hervorgerufen wird, korrigiert. Die Messung wird anschließend durch die Verfeinerung der Struktur vervollständigt. Dabei wird meistens die mathematische Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet. Mit diesem Verfahren wird das Strukturmodell möglichst optimal an die Messwerte angepasst. Die mittlere prozentuale Abweichung, mit 100 multipliziert, zwischen den berechneten und beobachteten Strukturamplituden gibt der R-Wert („Zuverlässigkeitsfaktor“) an. Je kleiner der R-Wert ist, desto mehr stimmt das Strukturmodell mit der tatsächlichen überein.

5.4 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und, falls notwendig, durch Destillation oder Sublimation aufgereinigt.

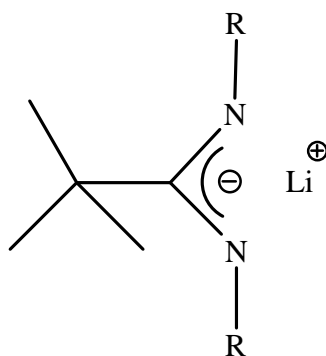
Di- <i>iso</i> -Propylcarbodiimid	$C(N^iPr)_2$	Fa. Acros
Cyclohexylcarbodiimid	$C(NCy)_2$	Fa. Acros
<i>tert</i> -Buthyllithium (1.7 M in Hexan)	$tBuLi$	Fa. Acros
Dimethylzink (1.2 M in Toluol)	$ZnMe_2$	Fa. Acros
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	Fa. ABCR
Zinkbromid	$ZnBr_2$	Fa. Acros
<i>tert</i> -Butylpyridin	$tBu-Py$	Fa. Acros
Natriumhydrid	NaH	Fa. Aldrich
Methanol	$MeOH$	Fa. Acros
Ethanol	$EtOH$	Fa. Acros
Isopropanol	$iPrOH$	Fa. Acros

Folgende Substanzen wurden nach der Literaturvorschrift, gegebenenfalls modifiziert, hergestellt:

Dimethylzink	$ZnMe_2$ ^[197]
Zinkjodid	ZnI_2 ^[197]
Litium-N, N'-(di- <i>iso</i> -propyl)- <i>tert</i> -buthylamidinat	$Li[tBuC(N^iPr)_2]$ ^[19]
Litium-N, N'-(dicyclohexyl)- <i>tert</i> -buthylamidinat	$Li[tBuC(NCy)_2]$ ^[19]
2-((2,4,6-Trimethylphenyl)amino)-4-((2,4,6-trimethylphenyl)imino)pent-2-en	$Mes_2nacnacH$ ^[51,198]
Kaliumgraphit	KC_8 ^[147]
Natriumnaphthalid	$NaNapht.$ ^[146]
Kaliumammoniakboran	$KNH(^iPr)BH_3$ ^[67]
Tris(trimethylsilyl)stiban	$Sb(SiMe_3)_3$ ^[199]
Litium-bis(trimethylsilyl)stiban	$LiSb(SiMe_3)_2$ ^[200]

5.5 Synthese von Zinkamidinatkomplexen

5.5.1 Darstellung von Li-Amidinatkomplexen LLi



R = *i*Pr **1**, Cy **2**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das Carbodiimid wird in 60 mL Diethylether aufgenommen und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird über einen Tropftrichter *tert*-Butyllithium zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgetrennt, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

5.5.1.1 Darstellung von Li[*t*BuC(N^{*i*}Pr)₂] **1**

Ansatz

*t*BuLi (1.5 M Lösung in Pentan) 39.6 mmol = 26.4 mL

C(N^{*i*}Pr)₂ 39.6 mmol = 5.00 g

Analytik

Ausbeute: 6.3 g (83 %)

^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 3.84 (sept, 6.02, 2H, CHCH_2), 1.13 (s, 9H, CCH_3 , 0.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz, 12H, CHCH_2).

^{13}C -NMR (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 45.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 176.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$).

5.5.1.2 Darstellung von $\text{Li}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NCy})_2]$ 2

Ansatz

$^t\text{BuLi}$ (1.5 M Lösung in Pentan) 25 mmol = 16.4 mL

$\text{C}(\text{NCy})_2$ 25 mmol = 5.158 g

Analytik

Ausbeute: 5.78 g (84 %)

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 0.96-0.98 (m, 4H, CH_2), 1.12 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30-1.32 (m, 8H, CH_2), 1.68-1.71 (m, 4H, CH_2), 1.80-1.82 (m, 4H, CH_2), 3.47-3.51 (m, 2H, CH).

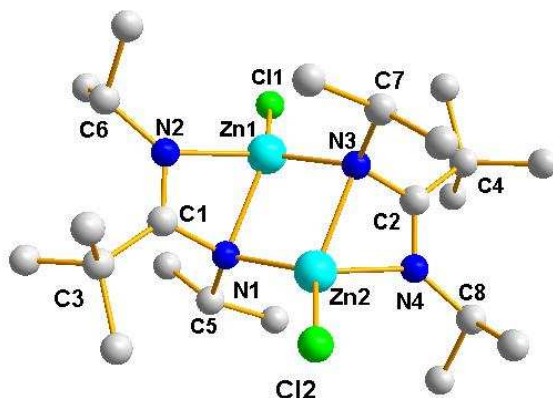
^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 25.7 (C3/C5), 27.2 (C4), 30.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6 (C2/C6), 38.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.9 (NCI), 176.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$).

5.5.2 Darstellung von Amidinatzinkhalogeniden LZnX

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des Lithiumsalzes $\text{Li}[\text{}^i\text{BuC}(\text{NR})_2]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{Cy}$) in 30 mL Et_2O wird langsam bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension von ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in 40 mL Et_2O getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Feststoff in 30 mL Hexan suspendiert um die Nebenprodukte abzutrennen und anschließend filtriert. Der Rückstand wird in 20 mL THF gelöst und filtriert um LiCl bzw. LiBr abzutrennen. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet und das Produkt aus dem Toluol/Ether-Gemisch bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert.

5.5.2.1 Darstellung von $[\text{}^i\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]\text{ZnCl}]_2 \cdot 3$



Ansatz

$\text{Li}[\text{}^i\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$ 5 mmol = 0.951 g

ZnCl_2 5 mmol = 0.681 g

Analytik

Ausbeute: 0.78 g (55 %)

Schmelzpunkt: $>220\text{ }^\circ\text{C}$

El. Anal. $C_{22}H_{46}Cl_2N_4Zn_2$ (568.28 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.11, (8.16); C, 46.23 (46.50) %.

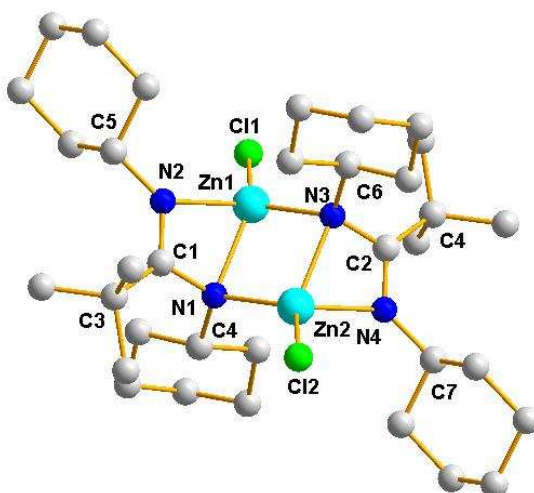
1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.01 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.36 (s, 9H, $CC(CH_3)_3$), 4.11 (sep, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$).

^{13}C -NMR (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 27.8 ($CH(CH_3)_2$), 30.5 ($CC(CH_3)_3$), 40.0 ($CC(CH_3)_3$), 46.5 ($CH(CH_3)_2$), 176.3 ($CC(CH_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 150 °C): $m/(\%)$: 43 (100) $[^iPr]^+$, 57 (70) $[^tBu]^+$, 84 (90) $[^tBuC(N^iPr)_2-^tBu-^iPr]^+$, 126(50) $[^tBuC(N^iPr)_2-^tBu]^+$, 183 (100) $[^tBuC(N^iPr)_2]^+$, 282 (5) $[M/2]^+$.

IR (nujol): ν 2916, 2717, 1460, 1378, 1259, 1087, 1026, 881, 798, 731 cm^{-1} .

5.5.2.2 Darstellung von $[^tBuC(NCy)_2]ZnCl$ 4



Ansatz

$Li[^tBuC(NCy)_2]$ 5 mmol = 1.352 g

$ZnCl_2$ 5 mmol = 0.681 g

Analytik

Ausbeute: 0.64 g (42 %)

Schmelzpunkt: >220 °C

El. Anal. $C_{34}H_{62}Cl_2N_4Zn_2$ (728.54 g/mol): gefunden (berechnet): H, 8.43 (8.58); C, 55.78 (56.05) %.

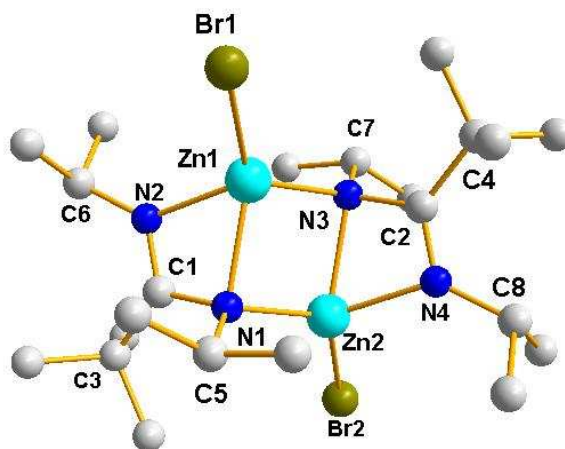
1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.08-1.14 (m, 4H, CH_2), 1.26-1.37 (m, 8H, CH_2), 1.36 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.68-1.74 (m, 4H, CH_2), 1.75-1.84 (m, 4H, CH_2), 3.21-3.33 (m, 2H, CH).

^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 26.4 ($C3/C5$), 26.7 ($C4$), 30.5 ($C(CH_3)_3$), 38.7 ($C2/C6$), 49.9 ($C(CH_3)_3$), 55.1 (NCI), 176.4 ($CC(CH_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 150 °C): m/z (%): 43 (85) [^tBu-Me] $^+$, 57 (90) [tBu] $^+$, 84 (100) [CyH] $^+$, 109 (65) [$CyNC$] $^+$, 166 (90) [$^tBuC(NCy)$] $^+$, 181 (90) [$^tBuC(NCy)_2-Cy$] $^+$, 263 (95) [$^tBuC(NCy)_2$] $^+$, 327 (10) [$M/2-Cl$] $^+$, 362 (15) [$M/2$] $^+$.

IR (nujol): ν 2717, 2360, 1465, 1372, 1263, 1087, 1015, 793, 720 cm^{-1} .

5.5.2.3 Darstellung von [$^tBuC(N^iPr)_2$] $ZnBr_2$ 5



Ansatz

$Li[^tBuC(N^iPr)_2]$ 5 mmol = 0.951 g

$ZnBr_2$ 5 mmol = 1.125 g

Analytik

Ausbeute: 0.78 g (35 %)

Schmelzpunkt: > 220 °C

El. Anal. $C_{22}H_{46}Br_2N_4Zn_2$ (657.18 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.98 (7.05); C, 40.11 (40.21) %.

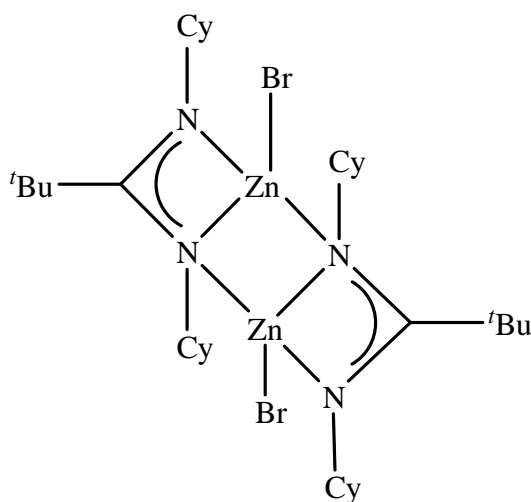
1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.02 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.38 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 4.16 (sep, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$).

^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 27.3 ($CH(CH_3)_2$), 30.4 ($CC(CH_3)_3$), 40.1 ($CC(CH_3)_3$), 46.7 ($CH(CH_3)_2$), 176.4 ($CC(CH_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 150 °C): m/z (%): 43 (80) [iPr] $^+$, 58 (90) [tBuH] $^+$, 83 (100) [$^tBuC(N^iPr)_2$ - tBu] $^+$, 126(40) [$^tBuC(N^iPr)_2$ - tBu] $^+$, 183 (75) [$^tBuC(N^iPr)_2$] $^+$, 247 (10) [$M/2-Br$] $^+$, 328 (15) [$M/2$] $^+$.

IR (nujol): ν 2955, 2918, 2852, 1646, 1563, 1465, 1374, 1263, 1155, 1103, 1015, 818 cm^{-1} .

5.5.2.4 Darstellung von [$^tBuC(NCy)_2$] $ZnBr$] $_2$ **6**



Ansatz

$Li[^tBuC(NCy)_2]$ 5 mmol = 1.352 g

$ZnBr_2$ 5 mmol = 1.125 g

Analytik

Ausbeute: 1.13 g (46 %)

Schmelzpunkt: > 220 °C

El. Anal. $C_{34}H_{62}Br_2N_4Zn_2$ (817.44 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.55 (7.64); C, 49.77 (49.96) %.

1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.02-1.16 (m, 2H + 4H, CH_2), 1.20-1.31 (m (br), 2H + 4H, CH_2), 1.34 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.51-1.59 (m (br), 2H, CH_2), 1.63-1.71 (m (br), 4H, CH_2), 1.75-1.80 (m (br), 2H, CH_2), 3.62 (m, 2H, CH_2).

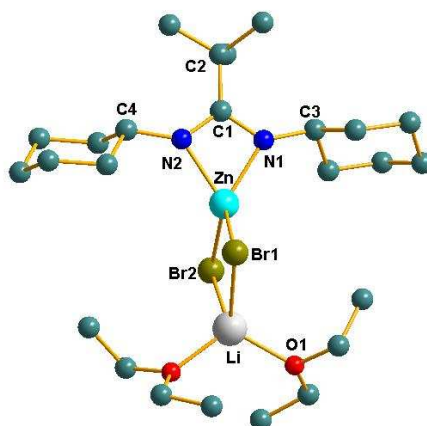
^{13}C -NMR (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 26.7 ($C3/C5$), 26.9 ($C4$), 30.6 ($C(CH_3)_3$), 38.5 ($C2/C6$), 40.1 ($C(CH_3)_3$), 55.7 (N-C1), 176.5 ($CC(CH_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 150 °C): m/z (%): 43 (75) [^tBu-Me] $^+$, 57 (100) [tBu] $^+$, 84 (90) [CyH] $^+$, 109 (35) [$CyNC$] $^+$, 166 (55) [$^tBuC(NCy)$] $^+$, 181 (95) [$^tBuC(NCy)_2-Cy$] $^+$, 206 (25) [$^tBuC(NCy)_2-^tBu$] $^+$, 263 (85) [$^tBuC(NCy)_2$] $^+$, 327 (5) [$M/2-Br$] $^+$, 408 (3) [$M/2$] $^+$.

IR (nujol): ν 2717, 1620, 460, 1372, 1264, 1093, 865, 803 cm^{-1} .

5.5.2.5 Darstellung von $\{^tBuC(NCy)_2\}ZnBr_2Li(OEt)_2$ 7

Durch Kristallisation von $[\{^tBuC(NCy)_2\}ZnBr]_2$ in Ether entsteht in geringeren Mengen $[^tBuC(NCy)_2ZnBr_2Li(OEt)_2]$ als Nebenprodukt.



Analytik

Schmelzpunkt: >220 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.06-1.15 (m, 4H, Cy), 1.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 1.20-1.29 (m, 8H, Cy), 1.34 (s, 9H, ^tBu), 1.55 (m, 2H, Cy), 1.66 (m, 4H, Cy), 1.77 (m, 2H, Cy), 3.39 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 3.58 (m, 2H, Cy).

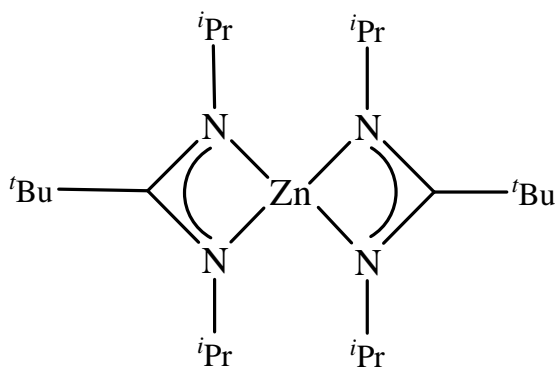
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 15.7 (OCH_2CH_3), 26.4 (C3/C5); 26.8 (C4), 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.5 (C2/C6), 39.1 (CMe3), 55.6 (NCI), 66.3 (OCH_2CH_3), 176.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 150 °C): m/z (%): 29 (15) $[\text{Et}]^+$, 57 (60) $[\text{Bu}]^+$, 84 (100) $[\text{CyH}]^+$, 98 (50) $[\text{NCyH}]^+$, 167 (30) $[\text{BuC}(\text{NCy})\text{H}]^+$, 181 (90) $[\text{BuC}(\text{NCy})_2\text{-Cy}]^+$, 264 (65) $[\text{BuC}(\text{NCy})_2\text{H}]^+$.

IR (nujol): ν 2960, 2846, 2670, 1460, 1372, 1258, 1087, 1025, 798 cm^{-1} .

5.5.3 Darstellung von Bisamidinatzinkkomplexen L_2Zn

Eine Lösung des Lithiumsalzes $\text{Li}[\text{BuC}(\text{NR})_2]$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, \text{Cy}$) in 30 mL Et_2O wird langsam bei -78 °C zu einer Suspension von ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in 40 mL Et_2O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Feststoff in 30 mL Hexan suspendiert und anschließend filtriert. Das Filtrat wird auf 5 mL eingengt und bei -30 °C gelagert. Innerhalb von 24 h bilden sich farblose Kristalle von **8** und **9**.

5.5.3.1 Darstellung von [^tBuC(NⁱPr)₂]₂Zn **8**Ansatz

Li[^tBuC(NⁱPr)₂] 5 mmol = 0.951 g

ZnBr₂ 2.5 mmol = 0.562 g

Analytik

Ausbeute: 0.85 g (80 %)

Schmelzpunkt: > 220 °C

El. Anal. C₂₂H₄₆N₄Zn (432.00 g/mol): gefunden (berechnet): H, 10.71 (10.73); C, 61.13 (61.17) %.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.20 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.16 (sep, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂).

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.03 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.14 (sep, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 2H, CH(CH₃)₂).

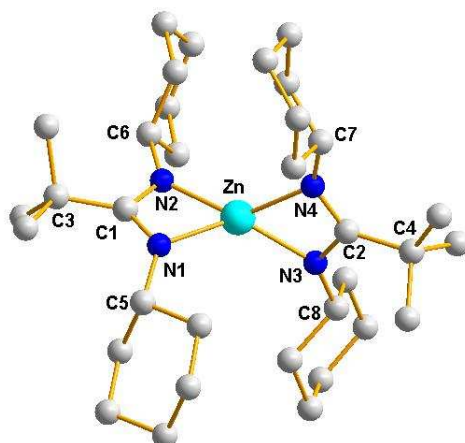
¹³C-NMR (125 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 27.6 (CH(CH₃)₂); 30.3 (CC(CH₃)₃), 39.5 (CC(CH₃)₃), 46.0 (CH(CH₃)₂), 175.9 (CC(CH₃)₃).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 27.8 (CH(CH₃)₂); 30.6 (CC(CH₃)₃), 40.1 (CC(CH₃)₃), 46.5 (CH(CH₃)₂), 176.4 (CC(CH₃)₃).

EI-MS (70 eV, 100 °C): m/z (%): 43 (90) [^iPr] $^+$, 57 (90) [^tBu] $^+$, 84 (95) [$^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2$ - ^tBu - ^iPr] $^+$, 126 (90) [$^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2$ - ^tBu] $^+$, 183 (100) [$^t\text{BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2$] $^+$, 247 (85) [M - ^tBu -3 ^iPr] $^+$, 304 (20) [M -3 ^iPr] $^+$, 345 (5) [M -2 ^iPr] $^+$, 388 (80) [M - ^iPr] $^+$, 430 (80) [M] $^+$.

IR (nujol): ν 2960, 2924, 2857, 1455, 1424, 1378, 1316, 1264, 1186, 1119, 1041, 866, 793 cm^{-1} .

5.5.3.2 Darstellung von [$^t\text{BuC}(\text{NCy})_2$] $_2\text{Zn}$ 9



Ansatz

$\text{Li}[^t\text{BuC}(\text{NCy})_2]$ 5 mmol = 1.325 g

ZnCl_2 2.5 mmol = 0.341 g

Analytik

Ausbeute: 1.30 g (83 %)

Schmelzpunkt: > 220 °C

El. Anal. $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Zn}$ (592.26 g/mol): gefunden (berechnet): H, 10.52 (10.55); C, 68.73 (68.95)%.

^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.09-1.19 (m, 2H, $H(4)_{ax}$), 1.23-1.36 (m, 4H, $H(3/5)_{ax}$), 1.37 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38-1.49 (m, 4H, $H(2/6)_{ax}$), 1.57 (d(br), 2H, $H(4)_{eq}$), 1.76 (d(br), 4H, $H(3/5)_{eq}$), 2.04 (d(br), 4H, $H(2/6)_{eq}$), 3.77 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 2H, $H(1)_{ax}$).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.06-1.15 (m, 2H + 4H, $H(4)_{ax} + H(3/5)_{ax}$), 1.23-1.30 (m, 4H, $H(2/6)_{ax}$), 1.38 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.58 (d(br), 2H, $H(4)_{eq}$), 1.69 (d(br), 4H, $H(3/5)_{eq}$), 1.78 (d(br), 4H, $H(2/6)_{eq}$), 3.60 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz 2H, $H(1)_{ax}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 26.1 ($\text{C}3/\text{C}5$); 26.3 ($\text{C}4$), 30.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7 ($\text{C}2/\text{C}6$), 39.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.9 (NCI), 176.2 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$).

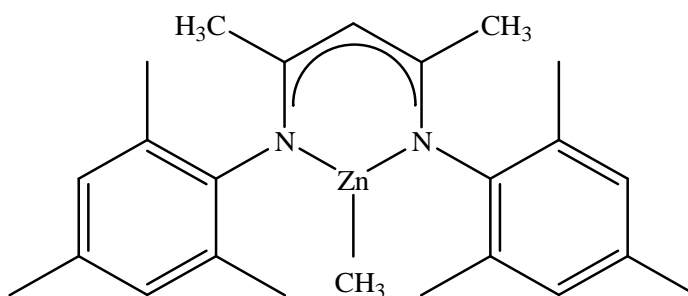
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 26.5 ($\text{C}3/\text{C}5$); 26.9 ($\text{C}4$), 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 ($\text{C}2/\text{C}6$), 40.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.3 (NCI), 176.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$).

EI-MS (70 eV, 100 °C): m/z (%): 57 (45) $[\text{tBu}]^+$, 84 (100) $[\text{CyH}]^+$, 181 (30) $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2\text{-Cy}]^+$, 263 (100) $[\text{tBuC}(\text{NCy})_2]^+$, 327 (20) $[\text{tBuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{Zn}]^+$, 507 (20) $[\text{M-Cy}]^+$, 590 (15) $[\text{M}]^+$.

IR (nujol): ν 2956, 2842, 2733, 1651, 1460, 1379, 1341, 1297, 1172, 1129, 884 cm^{-1} .

5.6 Synthese von β -Diketiminatzinkkomplexen $\text{L}'\text{ZnX}$ und $\text{L}'_2\text{Zn}$

5.6.1 Darstellung von MesnacnacZnMe 10



Ansatz

MesnacnacH 5 mmol = 1,99 g

ZnMe_2 5 mmol = 0,48 g

In einem Rundkolben wird MesnacnacH in Toluol vorgelegt und über die Spritze Dimethylzink bei Raumtemperatur zugegeben. Nach abgeschlossener Gasentwicklung wird die Lösung weitere 12 h gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der Feststoff aus Hexan bei -30 °C umkristallisiert.

Analytik

Ausbeute: 2.03 g (98 %)

Schmelzpunkt: 117 °C

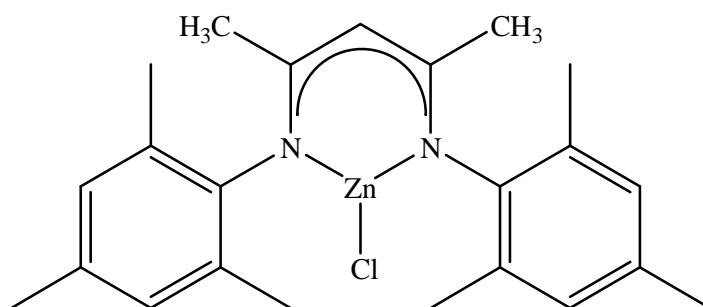
El. Anal.: C₂₄H₃₂N₂Zn (413.90 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.94 (7.79); C, 69.48 (69.65); N, 6.68 (6.77) %.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 0.6 (s, 3H, ZnCH₃), 1.67 (s, 6H, β-CH₃), 2.15 (s, 12H, *o*-ArCH₃), 2.17 (s, 6H, *p*-ArCH₃), 5.00 (s, 1H, γ-CH), 6.85 (s, 4H, *m*-ArH).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 18.2 (*o*-ArCH₃), 20.0 (β-CCH₃), 20.7 (*p*-ArCH₃), 94.2 (γ-C), 127.7 (*m*-Ar), 131.7 (*o*-Ar), 133.3 (*p*-Ar), 141.6 (*i*-Ar), 160.8 (β-C).

IR (nujol): ν 2923, 2856, 1527, 1454, 1397, 1377, 1260, 1200, 1148, 1090, 1019, 860, 799, 751 cm⁻¹.

5.6.2 Darstellung von MesnacnacZnCl 11



Methode A:

Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.07 g

(CH₃)₃NHCl 5 mmol = 0.48 g

Zu einer Lösung von MesnacnacZnMe in 40 mL Et₂O wird über einen Pulverschlenk (CH₃)₃NHCl portionsweise hinzugegeben. Die Suspension wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.92 g (89 %)

Methode B:

Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.07 g

HCl (2 N in Et₂O) 5 mmol HCl = 2.5 mL

5 mmol HCl werden tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 5 mmol MesnacnacZnMe in 40 mL Et₂O zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen ist, wird die Suspension 2 h bei 25 °C gerührt. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Analytik

Ausbeute: 1.99 g (92 %)

Schmelzpunkt: > 240 °C

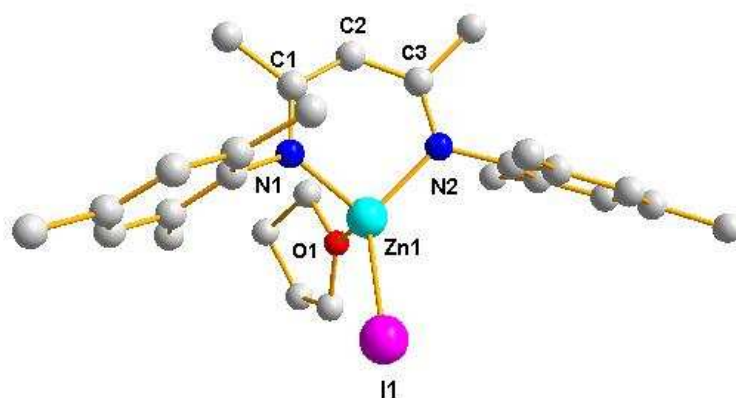
El. Anal.: C₂₃H₂₉ClN₂Zn (433.8 g/mol): gefunden (berechnet): H, 6.78 (6.73); C, 63.70 (63.61); N, 6.33 (6.45) %.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.65 (s, 6H, β-CH₃), 2.20 (s, 12H, o-ArCH₃), 2.21 (s, 6H, p-ArCH₃), 4.84 (s, 1H, γ-CH), 6.84 (s, 4H, m-ArH).

¹³C NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 18.5 (o-ArCH₃), 20.3 (β-CCH₃), 20.9 (p-ArCH₃), 94.5 (γ-C), 129.2 (m-Ar), 132.3 (o-Ar), 134.1 (p-Ar), 142.1 (i-Ar), 167.5 (β-C).

IR (nujol): ν 2924, 2855, 1525, 1458, 1397, 1377, 1261, 1205, 1149, 1093, 1021, 860, 799, 751 cm⁻¹.

5.6.3 Darstellung von MesnacnacZnI 12



Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.70 g

I₂ 5 mmol = 1.27 g

Zu einer Lösung von MesnacnacZnMe in 30 mL Et₂O wird über einen Tropftrichter eine Suspension von I₂ in 20 mL Et₂O bei -78 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und für weitere 12 h gerührt und anschließend filtriert. Durch Umkristallisation aus THF bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik

Ausbeute: 2.58 g (98 %)

Schmelzpunkt: > 240 °C

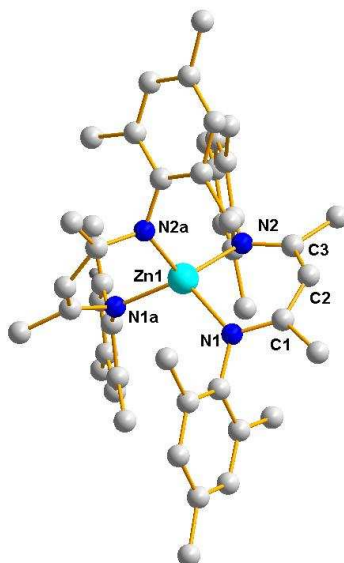
El. Anal. C₂₃H₂₉IN₂Zn (525.77 g/mol): gefunden (berechnet): H, 5.70 (5.56); C, 53.01 (52.54); N, 5.19 (5.33) %.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.67 (s, 6H, β-CH₃), 2.18 (s, 12H, (o-ArCH₃), 2.22 (s, 6H, p-Ar CH₃), 4.90 (s, 1H, γ-CH), 6.83 (s, 4H, m-ArH).

¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 18.3 (o-ArCH₃), 19.9 (β-CCH₃), 22.3 (p-ArCH₃), 93.8 (γ-C), 128.7 (m-Ar), 131.6 (o-Ar), 133.4 (p-Ar), 144.4 (i-Ar), 167.5 (β-C).

IR (nujol): ν 2923, 2852, 1527, 1454, 1398, 1377, 1261, 1200, 1148, 1090, 1018, 860, 799, 751, 727 cm⁻¹.

5.6.4 Darstellung von Mesnacnac₂Zn 13



Methode A:

Ansatz

MesnacnacZnCl 5 mmol = 2.16 g

Na-Naphthalid 5 mmol = 0.75 g

Eine Lösung von Na-Naphthalid in THF wird langsam zu einer Lösung von MesnacnacZnCl in 20 mL THF zugetropft. Die Suspension wird weitere 12 h gerührt und anschließend filtriert. Das Reaktionsgemisch wird auf 8 mL eingeeengt bei -30 °C gelagert. Nach 48 h bei kristallisierte die Verbindung in Form farbloser Kristalle aus.

Ausbeute: 1.8 g (78 %)

Methode B:

Ansatz

MesnacnacZnI 5 mmol = 2.62 g

KC₈ 5 mmol = 0.72 g

In einem Dreihalskolben wird Kaliumgraphit vorgelegt. Eine Lösung von MesnacnacZnI in 40 mL THF wird dazugetropft, bei 55 °C 2 h refluxiert und anschließend 12 h weitergerührt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat im Vakuum trockengezogen. Nach Umkristallisation aus THF bei -30 °C werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.46 g (63 %)

Analytik

Schmelzpunkt: > 230 °C

El. Anal. C₄₆H₅₈N₄Zn (732.36 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.92 (7.98); C, 75.14 (75.44); N, 7.48 (7.65) %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.52 (s, 6H, β-CH₃), 1.96 (s, 12H, *o*-Ar CH₃), 2.22 (s, 6H, *p*-Ar CH₃), 4.80 (s, 1H, γ-CH), 6.70 (s, 4H, *m*-ArH).

¹³C-NMR (75MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 18.2 (*o*-ArCH₃), 20.6 (β-CCH₃), 23.4 (*p*-ArCH₃), 94.1 (γ-C), 128.6 (*m*-Ar), 131.7 (*o*-Ar), 132.7 (*p*-Ar), 141.5 (*i*-Ar), 160.8 (β-C).

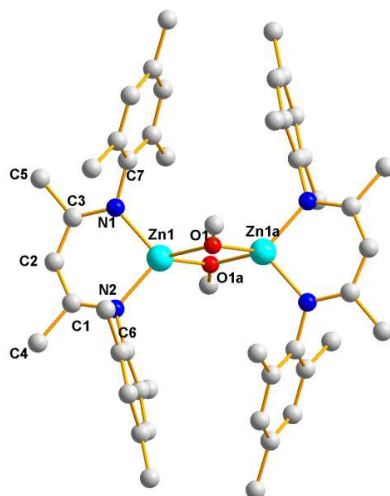
IR (nujol): ν 1552, 1515, 1453, 1398, 1258, 1148, 1007, 854, 779 cm⁻¹.

5.6.5 Darstellung von β-Diketiminatzinkalkoxidkomplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von MesnacnacZnMe in 40 mL Et₂O wird bei Raumtemperatur ROH (R = Me, Et, ^{*i*}Pr) zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch weitere 12 h gerührt. Das Produkt wird abfiltriert und aus Toluol bei -30 °C auskristallisiert.

5.6.5.1 Darstellung von MesnacnacZnOMe 14

Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.07 g

CH₃OH 5 mmol = 0.16 g

Analytik

Ausbeute: 1.93 g (90 %)

Schmelzpunkt: > 230 °C

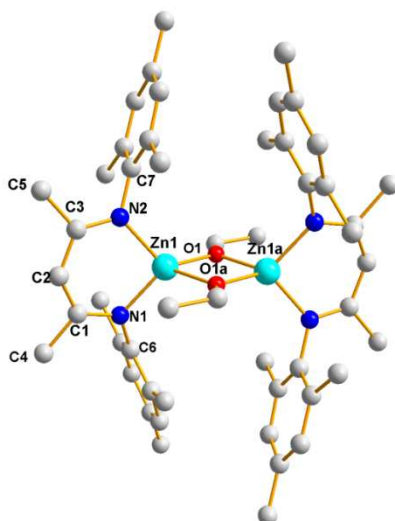
El. Anal. C₄₆H₆₄N₄O₂Zn₂ (859.80 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.39 (7.50); C, 66.67 (67.05); N, 6.23 (6.52) %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.50 (s, 6H, β-CH₃), 2.05 (s, 12H, o-CH₃), 2.39 (s, 6H, p-CH₃), 3.5 (s, 3H, OCH₃), 4.76 (s, 1H, γ-CH), 6.86 (s, 4H, m-ArH).

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 17.8 (o-ArCH₃), 20.9 (β-CCH₃), 22.7 (p-ArCH₃), 64.5 (OCH₃), 93.8 (γ-C), 129.1 (m-Ar), 131.6 (o-Ar), 132.1 (p-Ar), 145.2 (i-Ar), 167.5 (β-C).

IR (nujol): ν 1543, 1521, 1454, 1378, 1259, 1202, 1148, 1079, 1013 cm⁻¹.

5.6.5.2 Darstellung von MesnacnacZnOEt 15



Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.07 g

CH₃CH₂OH 5 mmol = 0.23 g

Analytik

Ausbeute: 1.69 g (77 %)

Schmelzpunkt: > 230 °C

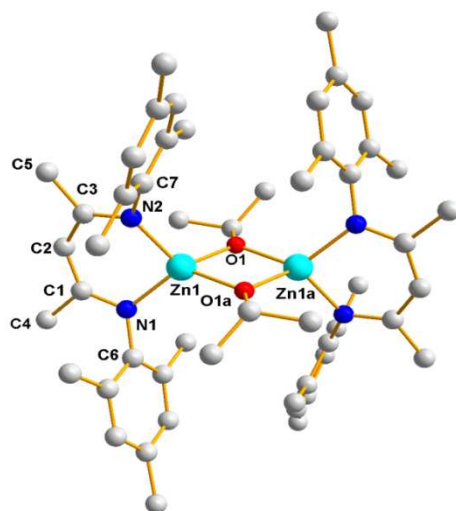
El. Anal.: C₅₀H₆₈N₄O₂Zn₂ (887.86 g/mol): gefunden (Berechnet): H, 7.64 (7.72); C, 67.42 (67.64); N, 6.30 (6.31) %.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 0.89 (m 3H, OCH₂CH₃), 1.39 (s, 6H, β-CH₃), 1.77 (s, 12H, o-CH₃), 2.37 (s, 6H, p-CH₃), 3.48 (m, 2H, OCH₂CH₃), 4.70 (s, 1H, γ-CH), 6.78 (s, 4H, m-ArH).

¹³C-NMR (75MHz THF-d₈, 25 °C): δ 18.6 (o-ArCH₃), 21.1 (OCH₂CH₃), 21.4 (β-CCH₃), 23.1 (p-ArCH₃), 28.2 (CH(CH₃)₂), 61.7 (OCH₂CH₃), 94.4 (γ-C), 130.0 (m-Ar), 132.4 (o-Ar), 133.0 (p-Ar), 146.7 (i-Ar), 167.8 (β-C).

IR (nujol): ν 1544, 1523, 1403, 1261, 1202, 1148, 1021, 856 cm⁻¹.

5.6.5.3 Darstellung von MesnacnacZnOⁱPr 16



Ansatz

MesnacnacZnMe 5 mmol = 2.07 g

(CH₃)₂CHOH 5 mmol = 0.29 g

Analytik

Ausbeute: 1.8 g (78 %)

Schmelzpunkt: > 230 °C

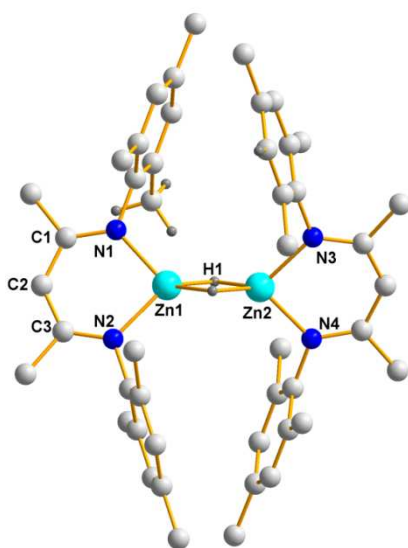
El. Anal.: C₅₂H₇₂N₄O₂Zn₂ (915.91 g/mol): gefunden (berechnet): H, 7.86 (7.92); C, 68.2 (67.67); N, 6.08 (6.12) %.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 0.86 (m 3H, CH(CH₃)₂), 1.41 (s, 6H, β-CH₃), 1.83 (s, 12H, o-CH₃), 2.36 (s, 6H, p-CH₃), 3.48 (m, 2H, O(CH)), 4.77 (s, 1H, γ-CH), 6.86 (s, 4H, m-ArH).

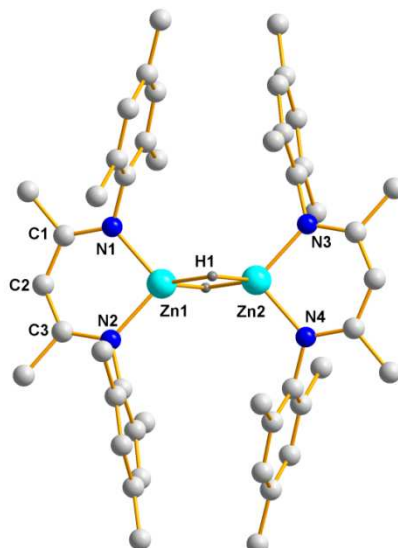
¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 19.3 (o-ArCH₃), 21.1 (β-CCH₃), 23.5 (p-ArCH₃), 28.2 (CH(CH₃)₂), 65.8 (OCH(CH₃)₂), 95.1 (γ-C), 130.0 (m-Ar), 132.7 (o-Ar), 133.2 (p-Ar), 146.9 (i-Ar), 168.1 (β-C).

IR (nujol): ν 1460, 1376, 1260, 1093, 1019, 799 cm⁻¹.

5.6.6 Darstellung von MesnacZnH 17a, 17b



17a



17b

Methode A:

Ansatz

MesnacnacZnI 2 mmol = 1.05 g

$\text{KHN}^i\text{PrBH}_3$ 2.2 mmol = 0.24 g

Zu einer Lösung von MesnacnacZnI in 40 mL THF wird eine Suspension von $\text{KHN}^i\text{PrBH}_3$ in 50 mL THF dazugegeben und bei 25 °C für 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend filtriert und das Filtrat im Vakuum trockengezogen. Der weiße Feststoff wird in 5 mL Toluol aufgenommen. Nach 24 h bei -30 °C kristallisiert das Produkt aus.

Ausbeute: 0.58 g (75 %)

Methode B:

Ansatz

MesnacnacZnCl 5 mmol = 2.16 g

NaH 12.5 mmol = 0.28 g

Zu einer Suspension von NaH in 50 mL THF wird MesnacnacZnI in 30 mL THF dazugegeben und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird in Toluol suspendiert. MesnacnacZnH kristallisiert innerhalb von 24 h bei -30 °C aus.

Ausbeute: 0.83 g (43 %)

Analytik

Schmelzpunkt: 220 °C (Zersetz.)

El. Anal.: C₄₆H₆₀N₄Zn₂ (799.7 g/mol): gefunden (berechnet) C 68.91 (69.09); H 7.60 (7.56), N 6.90 (7.01) %.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.56 (s, 6 H, β-CH₃), 2.07 (s, 12 H, o-CH₃), 2.21 (s, 6 H, p-CH₃), 4.57 (s, 1 H, ZnH), 4.92 (s, 1 H, γ-CH), 6.78 (s, 4 H, Ar-H).

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.64 (s, 6 H, β-CH₃), 2.11 (s, 12 H, o-CH₃), 2.21 (s, 6 H, p-CH₃), 3.39 (s, 1 H, ZnH), 4.85 (s, 1 H, γ-CH), 6.81 (s, 4 H, Ar-H).

¹³C-NMR (125 MHz; THF-d₈, 25 °C): δ 18.9 (o-ArCH₃), 21.0 (β-CCH₃), 22.9 (p-ArCH₃), 94.9 (γ-C), 129.6 (m-Ar), 132.0 (o-Ar), 133.7 (p-Ar), 146.8 (i-Ar), 167.0 (β-C).

IR : ν 2962, 2913, 1525, 1478, 1453, 1398, 1258, 1209, 1085, 1010, 856, 794 cm⁻¹.

Temperaturabhängige NMR-Messung:

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , -60 °C): δ 1.61 (s, 6 H, β - CH_3), 2.11 (s, 12 H, o- CH_3), 2.21 (s, 6 H, p- CH_3), 3.2 (s, 1 H, ZnH), 4.81 (s, 1 H, γ -CH), 6.83 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.64 (s, 6 H, β - CH_3), 2.11 (s, 12 H, o- CH_3), 2.19 (s, 6 H, p- CH_3), 3.37 (s, 1 H, ZnH), 4.86 (s, 1 H, γ -CH), 6.82 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, THF- d_8 , 60 °C): δ 1.66 (s, 6 H, β - CH_3), 2.11 (s, 12 H, o- CH_3), 2.22 (s, 6 H, p- CH_3), 3.46 (s, 1 H, ZnH), 4.92 (s, 1 H, γ -CH), 6.83 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , -60 °C): δ 1.39 (s, 6 H, β - CH_3), 1.98 (s, 12 H, o- CH_3), 2.30 (s, 6 H, p- CH_3), 4.85 (s, 1 H, ZnH), 4.76 (s, 1 H, γ -CH), 6.64 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , -40 °C): δ 1.40 (s, 6 H, β - CH_3), 1.97 (s, 12 H, o- CH_3), 2.29 (s, 6 H, p- CH_3), 4.78 (s, 1 H, ZnH), 4.76 (s, 1 H, γ -CH), 6.65 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , -20 °C): δ 1.43 (s, 6 H, β - CH_3), 1.98 (s, 12 H, o- CH_3), 2.27 (s, 6 H, p- CH_3), 4.69 (s, 1 H, ZnH), 4.79 (s, 1 H, γ -CH), 6.67 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , 0 °C): δ 1.47 (s, 6 H, β - CH_3), 2.01 (s, 12 H, o- CH_3), 2.23 (s, 6 H, p- CH_3), 4.57 (s, 1 H, ZnH), 4.84 (s, 1 H, γ -CH), 6.70 (s, 4 H, Ar-H).

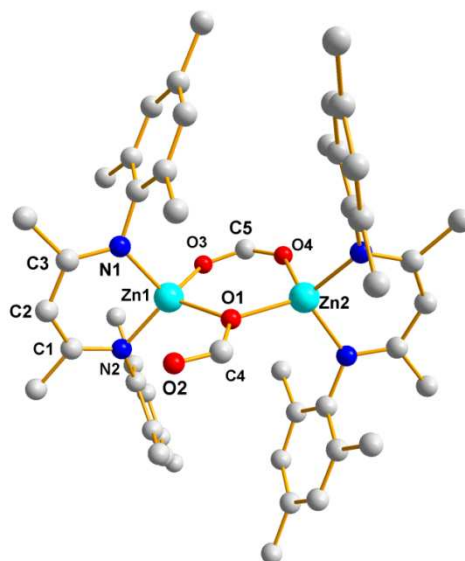
^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , 25 °C): δ 1.53 (s, 6 H, β - CH_3), 2.04 (s, 12 H, o- CH_3), 2.19 (s, 6 H, p- CH_3), 4.43 (s, 1 H, ZnH), 4.88 (s, 1 H, γ -CH), 6.73 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , 40 °C): δ 1.56 (s, 6 H, β - CH_3), 2.05 (s, 12 H, o- CH_3), 2.17 (s, 6 H, p- CH_3), 4.35 (s, 1 H, ZnH), 4.90 (s, 1 H, γ -CH), 6.74 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , 60 °C): δ 1.58 (s, 6 H, β - CH_3), 2.06 (s, 12 H, o- CH_3), 2.15 (s, 6 H, p- CH_3), 4.27 (s, 1 H, ZnH), 4.93 (s, 1 H, γ -CH), 6.75 (s, 4 H, Ar-H).

^1H -NMR (500 MHz, Tol- d_8 , 80 °C): δ 1.60 (s, 6 H, β - CH_3), 2.07 (s, 12 H, o- CH_3), 2.14 (s, 6 H, p- CH_3), 4.21 (s, 1 H, ZnH), 4.94 (s, 1 H, γ -CH), 6.75 (s, 4 H, Ar-H).

5.6.7 Darstellung von MesnacnacZnCHO₂ 18



Ansatz

MesnacnacZnH 2 mmol = 0.79 g

CO₂ = 1 bar

Eine Suspension von MesnacnacZnH in 50 mL Toluol wird auf -78 °C abgekühlt und das Kohlenstoffdioxid wird 5 min in die Lösung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und weitere 10 min gerührt. Nach 12 h bei RT werden farblose Kristalle erhalten.

Analytik

Ausbeute: 0.79 g (88%)

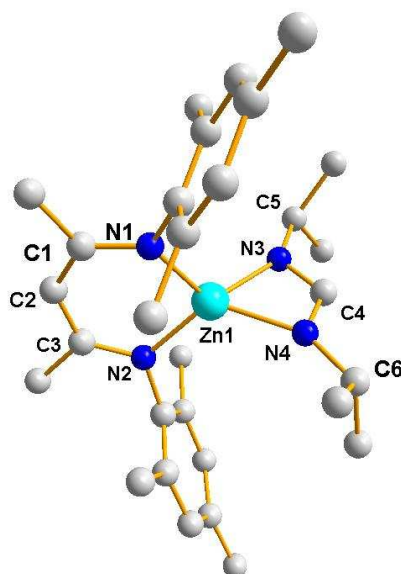
Schmelzpunkt: 216 °C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.51 (s, 12H, β-CH₃), 2.00 (s, 24H, o-ArCH₃), 2.28 (s, 12H, p-ArCH₃), 4.72 (s, 2H, γ-CH), 6.75 (s, 4H, m-ArCH), 8.01 (HCO₂).

¹³C-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 18.1 (o-ArCH₃), 21.0 (β-CCH₃), 22.9 (p-ArCH₃), 94.05 (γ-C), 129.4 (m-Ar), 131.8 (o-Ar), 133.2 (p-Ar), 144.4 (CN), 167.4 (CHO₂), 168.3 (CCH₃).

IR: ν 2918, 2854, 1697, 1598, 1521, 1453, 1390, 1370, 1259, 1202, 1085, 1012 cm⁻¹.

5.6.8 Darstellung von MesnacnacZnCH(ⁱPrN)₂ 19



Ansatz

MesnacnacZnH 2 mmol = 0.79 g

(ⁱPrN)₂C 2 mmol = 0.26 g

Zu einer Suspension von MesnacnacZnH in 50 mL Toluol wird Diisopropylcarbodiimid zugetropft und 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und das Produkt bei -30 °C aus Hexan innerhalb von 72 h auskristallisiert.

Analytik

Ausbeute: 0.70 g (62 %)

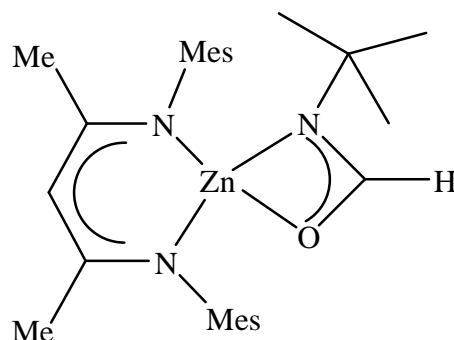
Schmelzpunkt: 225°C

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.90 (d, 12H, ³J_{HH} = 6.9 Hz CH(CH₃)₂), 1.67 (s, 12H, β-CH₃), 2.13 (s, 12H, *p*-ArCH₃), 2.33 (s, 24H, *o*-ArCH₃), 3.20 (sep, 2H ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂) 4.88 (s, 2H, γ-CH), 6.82 (s, 4H, *m*-ArCH), 7.30 (HCN₂).

¹³C-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 19.4 (*o*-ArCH₃), 21.2 (β-CCH₃), 23.3 (*p*-ArCH₃), 26.2 (CH(CH₃)₂), 48.8 (CH(CH₃)₂), 94.5 (γ-C), 129.5 (*m*-Ar), 131.9 (*o*-Ar), 133.7 (*p*-Ar), 145.9 (CN), 165.4 (CN₂), 168.0 (CCH₃).

IR: ν 2962, 2918, 1644, 1555, 1521, 1450, 1396, 1375, 1259, 1198, 1094, 857 cm⁻¹.

5.6.9 Darstellung von MesnacnacZnOCHN(*t*Bu) 20



Ansatz

MesnacnacZnH 0.2 mmol = 0.17 g

CON(C₄H₉) 0.2 mmol = 0.04 mL

Zu MesnacnacZnH in 30 mL THF wird *tert*-Buthylisocyanat zugetropft und bei 25 °C für 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend im Vakuum trockengezogen und es bleibt ein leicht gelblicher Feststoff zurück, der aus Pentan auskristallisiert wird.

Analytik

Ausbeute: 0.08 g (80 %)

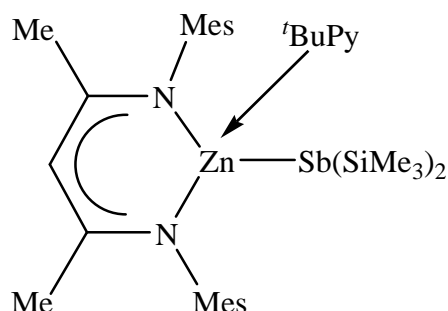
Schmelzpunkt: 160 °C (decomp)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 0.67 (s, 9H, CMe₃), 1.65 (s, 6H, β-CH₃), 2.13 (s, 6H, *p*-ArCH₃), 2.33 (s, 12H, *o*-ArCH₃), 4.92 (s, 1H, γ-CH), 6.81 (s, 4H, *m*-ArCH), 7.97 (HCNO).

¹³C-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 18.7 (*o*-ArCH₃), 20.9 (β-CCH₃), 22.7 (*p*-ArCH₃), 28.7 (CH(CH₃)₂), 31.4 (CH(CH₃)₂), 94.5 (γ-C), 128.7 (*m*-Ar), 132.7 (*o*-Ar), 133.7 (*p*-Ar), 146.0 (CN), 167.3 (CN₂), 168.4 (CCH₃).

IR: ν 2962, 2918, 2862, 1604, 1545, 1515, 1450, 1391, 1338, 1259, 1197, 1083, 1010, 855, 792, 746, 705, 464 cm⁻¹.

5.6.10 Darstellung von MesnacnacZnSb(SiMe₃)₂(^tBuPy) 21



Methode A:

Ansatz

MesnacnacZnH 2 mmol = 0.79 g

Sb(SiMe₃)₃ 2 mmol = 0.68 g

^tBu-Pyridin 1 mmol = 0.14 g

Zu MesnacnacZnH in 40 mL THF werden ^tBu-Pyridin und Tris(trimethylsilyl)stiban dazugegeben und bei 25 °C über 5 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend im Vakuum trockengezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0.64 g (41%)

Methode B:

MesnacnacZnI 2 mmol = 1.05 g

Sb(SiMe₃)₂Li 2 mmol = 0.53 g

^tBu-Pyridin 1 mmol = 0.14 g

Zu einer Lösung von MesnacnacZnI in 40 mL Toluol werden ^tBu-Pyridin und Sb(SiMe₃)₂Li dazugegeben und bei 25 °C über 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat im Vakuum trockengezogen.

Ausbeute: 0.56 g (36 %)

Analytik

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 0.31 (s, 18H, SiCH_3), 0.96 (s, 9H, ^tBu), 1.63 (s, 6H, $\beta\text{-CH}_3$), 2.12 (s, 12 H, $o\text{-CH}_3$), 2.17 (s, 6 H, $p\text{-CH}_3$), 5.00 (s, 1 H, $\gamma\text{-CH}$), 6.81 (s, 4H, Ar- H), 6.88 (d, 2H, $H\text{-Py}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, THF-d_8 , 25 °C): δ 6.8 (CH_3Si), 19.0 ($o\text{-ArCH}_3$), 20.6 ($\beta\text{-CCH}_3$), 23.2 ($p\text{-ArCH}_3$), 95.3 ($\gamma\text{-C}$), 129.5 ($m\text{-Ar}$), 131.2 ($o\text{-Ar}$), 133.6 ($p\text{-Ar}$), 146.1 ($i\text{-Ar}$), 166.8 ($\beta\text{-C}$).

IR: ν 2962, 2918, 2862, 1604, 1545, 1515, 1450, 1391, 1338, 1259, 1197, 1083, 1010, 855 cm^{-1} .

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Hill, M. J. Fink, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, 57, 183.
- [2] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 31.
- [3] F. T. Edelmann, *Adv. in Organomet. Chem.* **2008**, 57, 184.
- [4] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219.
- [5] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 403.
- [6] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031.
- [7] A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 224.
- [8] C. Villers, P. Thuery, M. Ephritikine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 23, 4624.
- [9] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2890.
- [10] H. Kondo, K. Matsubara, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 534.
- [11] S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10359.
- [12] D. Kottmair-Maieron, R. Lechler, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 593, 111.
- [13] H. D. Hausen, F. Gerstner, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 277.
- [14] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 266, 91.
- [15] M. L. Cole, D. J. Evans, P. C. Junk, L. M. Louis, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1015.
- [16] J.-K. Buijink, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1328.
- [17] T. Chivers, D. J. Eisler, C. Fedorchuk, G. Schatte, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2119.
- [18] M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512.
- [19] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, 16, 1535.
- [20] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9888.
- [21] A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, 17, 446.
- [22] E. A. C. Brussee, A. Meersma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 497.
- [23] R. Gomez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 491, 153.
- [24] V. Volkis, M. Shmulinson, C. Averbuj, A. Lisovskii, F. T. Edelmann, M. S. Eisen, *Organometallics* **1998**, 17, 3155.
- [25] K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Poly. Sci.* **2001**, 284.
- [26] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 144.

- [27] L. F. Sanchez-Barba, C. Alonso-Moreno, A. Garces, M. Fajardo, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sanchez, A. M. Rodriguez, I. Lopez-Solera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 8054.
- [28] J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 431.
- [29] R. J. Barker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 65.
- [30] B. S. Lim, A. Rathu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7951.
- [31] B. S. Lim, A. Rathu, R. G. Gordon, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 749.
- [32] V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120.
- [33] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222.
- [34] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *Organometallics* **2001**, 20, 798.
- [35] M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785.
- [36] M. H. Chisholm, K. Phomphrai, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 350, 121.
- [37] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 570.
- [38] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4820.
- [39] J. Chai, H. Zhu, H. W. Roesky, C. He, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2004**, 23, 3284.
- [40] J. Chai, H. Zhu, K. Most, H. W. Roesky, D. Vidovic, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4332.
- [41] L. W. M. Lee, W. E. Piers, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, M. Parvez, *Organometallics* **1999**, 18, 2947.
- [42] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1945.
- [43] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 241.
- [44] P. B. Hitchcock, J. Hu, M. F. Lappert, S. Tian, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536, 473.
- [45] J. Feldmann, S. J. McLain, A. Parthasaraathy, W. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, 16, 1514.
- [46] B. Räge, F. Zülch, Y. Ding, J. Prust, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 836.
- [47] H. M. El-Kaderi, A. Xia, M. J. Hegg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, 23, 4995.
- [48] A. G. Avent, P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2272.
- [49] W. Clegg, S. J. Coles, E. K. Cope, F. S. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 841; **1998**, 37, 796.
- [50] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, R. Sablong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 1920.
- [51] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- [52] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1991.

- [53] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [54] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2004**, 1818.
- [55] S. J. Bonyhady, S. P. Green, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2973.
- [56] Y. Z. Wang, B. Quillian, P. R. Wei, H. Y. Wang, X. J. Yang, Y. M. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11944.
- [57] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474.
- [58] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 938.
- [59] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15752.
- [60] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10181.
- [61] Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *60*, 290.
- [62] (a) A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199. (b) D. Barbaras, C. Dilard, A. E. Finholt, T. Wartik, K. E. Witzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4585.
- [63] A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *155*, C5–C7.
- [64] W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1598.
- [65] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmid, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1118.
- [66] Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807.
- [67] J. Spielmann, D. Piesek, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2009**, 3455.
- [68] A. Panda, M. Stender, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. Klavins, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3909.
- [69] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [70] P. G. Hayes, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2132.
- [71] E. Shaviv, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 165.
- [72] W.-K. Kim, M. J. Fevola, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, *17*, 4541.
- [73] V. C. Gibson, P. J. Maddox, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1651.
- [74] V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. Withe, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1895.
- [75] L. A. Mac Adams, G. P. Buffone, C. D. Incravito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1082.
- [76] Y. Yao, Y. Zhang, Z. Zhang, Q. Shen, K. Yu, *Organometallics* **2003**, *22*, 2876.

- [77] V. C. Gibson, E. L. Marshall, D. Navarro-Llobet, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4321.
- [78] P. H. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 753.
- [79] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284.
- [80] B. Y. Liu, C. Y. Tian, L. Zhanq, W. D. Yan, W. J. Zhanq, *J. Polym. Sci. Part A*, **2006**, *44*, 6243.
- [81] M. Kröger, C. Folli, O. Walter, M. Döring, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1908.
- [82] M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 8738.
- [83] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 222.
- [84] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [85] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [86] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- [87] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 137.
- [88] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- [89] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239.
- [90] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618.
- [91] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nichola, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.
- [92] A. I. Cooper, *J. Mat. Sci.* **2000**, *10*, 207.
- [93] C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 907.
- [94] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
- [95] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, B. G. Teubner Verlag **2008**.
- [96] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 661.
- [97] D. R. Senn, J. A. Gladysz, K. Emerson, R. D. Larsen, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2737.
- [98] B. K. Balbach, F. Helus, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 471.

- [99] D. H. Gibson, M. Ye, B. A. Sleadd, J. M. Mehta, O. P. Mbadike, J. F. Richardson, M. S. Mashuta, *Organometallics* **1995**, *14*, 1242.
- [100] T. Herskovitz, J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1615.
- [101] E. G. Lundquist, J. C. Huffman, K. Folting, B. E. Mann, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 128.
- [100] W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steinmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 556. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 526.
- [103] C. R. Eady, J. J. Guy, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 602.
- [104] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [105] I. Omae, *Cat. Today* **2006**, *115*, 33.
- [106] D. H. Gibson, Y. Ding, J. F. Richardson, M. S. Mashuta, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C 52*, 1614.
- [107] A. Immirizi, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *L 35*.
- [108] W. Wills, K. M. Nicholas, *Inorg. Chim. Acta* **1984** L51.
- [109] V. V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Organometallics* **1995**, *117*, 3259.
- [110] M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Pure. Appl. Chem.* **1973**, 567.
- [111] X. Yin, J. R Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27.
- [112] F. Gassner, R. Dinjus, H. Görls, W. Leitner, *Organometallics* **1996**, *15*, 2078.
- [113] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257.
- [114] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231.
- [115] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207.
- [116] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7588.
- [117] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432.
- [118] F. Hutschka, A. Dedieu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1899.
- [119] R. T. Boer, M. L. Cole, P. C. Junk, *New. J. Chem.* **2005**, *44*, 804.
- [120] P. C. Junk, M. L. Cole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, *19*, 1579.
- [121] C.-C. Chang, C.-S. Hsiung, H.-L. Su, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 1595.
- [122] C. N. Rowley, G. A. DiLiabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1983.
- [123] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662.
- [124] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1423.
- [125] S. Dagorne, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1999**, *18*, 4619.
- [126] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 501.
- [127] D. Azarifar, M. P. Coles, S. M. El-Hamruni, C. Eabron, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1718.
- [128] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Uson, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2157.
- [129] T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 507.
- [130] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Uson, D. Böhler, T. Schuchard, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825.
- [131] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602.

- [132] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsy, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911.
- [133] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599.
- [134] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 2007.
- [135] M. Gheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018.
- [136] M. Münch, U. Flörke, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2221.
- [137] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *306*, 411.
- [138] D. del Rio, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 12270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244.
- [139] Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, A. W. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847.
- [140] J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, B. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5800.
- [141] X. J. Yang, J. Yu, Y. Y. Liu, Y. M. Xie, H. F. Schaefer III, Y. M. Liang, B. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 2363.
- [142] P. Yang, X.-J. Yang, J. Yu, Y. Liu, C. Zhang, Y.-H. Deng, B. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 5773.
- [143] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. . Ketkov, O. V. Eremenko, G. K. Fukin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4302.
- [144] Y. C. Tsai, D. Y. Lu, Y. M. Lin, J. K. Hwang, J. S. K. Yu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, 4125.
- [145] E. Carmona, A. Galindo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6526.
- [146] K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, *Organometallic* **1986**, *5*, 1726.
- [147] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 164.
- [148] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 995.
- [149] S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, *28*, 1590.
- [150] S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 3782.
- [151] A. R. Kennedy, F. S. Mair, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2003**, *59*, m 549.
- [152] E. Frankland, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *71*, 171.
- [153] A. Lennartson, M. Hakansson, S. Jagner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6678.
- [154] W. Marciniak, K. Merz, M. Moreno, M. Driess, *Organometallic* **2006**, *25*, 4931.
- [155] J. Watkins, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2350.
- [156] M. Uchiyama, S. Furomoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11425.
- [157] M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 153.
- [158] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1397.

- [159] M. Valentini, H. Rüegger, P. S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, 123, 8738.
- [160] G. J. Kubas, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1949.
- [161] N. A. Bell, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 823.
- [162] G. J. Kubas, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1951.
- [163] R. Han, I. Gorell, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 717.
- [164] H. Brombacher, *Aspekte der Reaktivität von Tris(pyrazolyl)borat-Zinkalkoxid und Tris(pyrazolylborat)Zinkhydrid-Komplexen*, Diss. **2002**, Universität Freiburg.
- [165] K. Merz, M. Moreno, E. Löffler, L. Khodeir, A. Rittermeier, K. Fink, K. Kotsis, M. Mühler, M. Driess, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2008**, 73.
- [167] A. Looney, R. Han, I. B. Gorell, M. Cornrbise, K. Yoon, G. Parkin, *Organometallics* **1995**, 14, 274.
- [168] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227.
- [169] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mat. Chem.* **1982**, 7, 89.
- [170] A. Abylaikhan, *Synthese von Übergangsmetallformiaten und deren Verwendung zur Metallisierung*, Diss. **2005**, TU Chemnitz.
- [171] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, Walter de Gruyter, **1995**
- [172] E. Rotondo, G. Bruno, F. Nicolo, S. Lo Schiavo, P. Piraino, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1195.
- [173] G. Jia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1953.
- [174] V. C. Gibson, T. P. Kee, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 105.
- [175] A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, S. Garcia-Yuste, M. Freitas, A. Otero, S. Prashar, E. Villasenor, M. Fajardo, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 259, 101.
- [176] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5636.
- [177] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 160.
- [178] B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 287.
- [179] B. Rademacher, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1439.
- [180] M. Westerhausen, M. Wieneke, M. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 249.
- [181] A. Eichhöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1360.
- [182] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1229.
- [183] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5668.
- [184] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12968.
- [185] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6435.
- [186] H. Nöth, W. Schlägle, *Z. Naturforsch.* **1961**, 16b, 473.
- [187] J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 512.
- [188] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M.

- Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.02*, Wallingford CT, **2004**.
- [189] H. Friebolin, *Ein und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, **2006**, 207.
- [190] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, **2006**.
- [191] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy Explained, Vol. 1*, Wiley Verlag, **2007**.
- [192] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 1. Auflage, Thieme Verlag, **1986**.
- [193] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie*, 1. Auflage, Springer Verlag, **1989**.
- [194] K. Vollhardt, N. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, **2000**.
- [195] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7 Auflage, Thieme Verlag, **2002**.
- [196] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Auflage, Viweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [197] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, G. Brauer, Vol. 3, Enke Verlag Stuttgart, **1981**.
- [198] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [199] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Hermann/Brauer)*, Vol. 3 (Phosphorous, Arsenic, Antimony and Bismuth) Thieme Verlag Stuttgart, **1996**.
- [200] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 15.

7. Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die interessante Themenstellung und seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Matthias Eppe danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser, Herrn Dr. Michael Kirchner und Herrn Dr. Ulrich Flörke danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die Messung der NMR-Spektren möchte ich mich bei Frau Karin Stolte, Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann, Herrn Dr. Torsten Schaller und Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hans Egold für seine tatkräftige Unterstützung in allen Lebenslagen und die langjährige Freundschaft.

Ebenso möchte ich mich bei Frau Dr. Hoang Trang Tran-Thien und Herrn Dipl.-Ing. Michael Graewe für die unvergessliche Studienzeit bedanken.

Des Weiteren danke ich Andreas Kuczkowski, Sarah Schmidt, Jan Spielmann, Benjamin Lyhs, Anna Weber, Raphaela Schäpper, Marcel Schwartz, Stefan Heinmann und allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und permanente Hilfsbereitschaft.

Bei Benjamin Gutschank möchte ich mich für das sehr angenehme Arbeitsklima im Labor und für viele tiefe, nicht nur Chemie betreffende Gespräche, bedanken.

Ebenfalls danke ich herzlich Anika Thiel, die mich immer mit Rat und Tat unterstützt hat.

Ina Leopold und Nellu Keider danke ich für die Freundschaft und alle schönen Jahre, die wir zusammen verbracht haben.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie und meiner geliebten Schwester Tanja Weltermann für Ihre Unterstützung und Ihr Vertrauen in mich.

.

8. Anhang

8.1 Kristallographische Daten

8.1.1. [$\text{tBuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2$] ZnCl_2 **3**

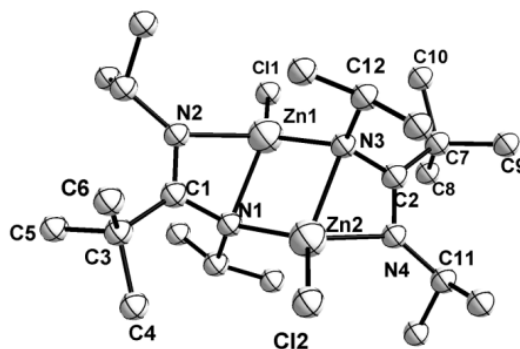


Tabelle 8.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **3**.

Identification code	e1637
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}_2$
Formula weight	568.27 g/mol
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2/n
Unit cell dimensions	$a = 9.479(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.5814(12)$ Å $\beta = 92.461(2)^\circ$ $c = 13.037(15)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2139.4(2)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.416 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.017 mm ⁻¹
F(000)	600
Crystal size	$0.42 \times 0.41 \times 0.33$ mm ³
Theta range for data collection	2.46 to 27.88
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 15$
Reflections collected	11465
Independent reflections	3171 [R(int) = 0.0245]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5558 and 0.4847
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3171 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F ²	1.035

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0245, w R2 = 0.0615
R indices (all data)	R1 = 0.0278, w R2 = 0.0634
Largest diff. peak and hole	0.447 and -0.330e \AA^{-3}

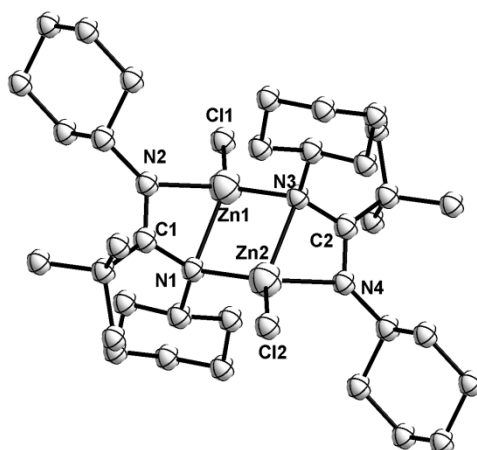
Tabelle 8.2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	233(1)	158(1)	3936(1)	15(1)
Cl(1)	-558(1)	547(1)	2384(1)	26(1)
N(1)	-39(1)...	-1421(1)	4922(1)	15(1)
N(2)	1885(1)	-1135(1)	4019(1)	15(1)
C(1)	-1170(2)	-2360(2)	4633(1)	19(1)
C(2)	-2593(2)	-1745(2)	4731(2)	39(1)
C(3)	-1032(2)	-2846(2)	3571(1)	28(1)
C(4)	3171(2)	-1388(2)	3460(1)	18(1)
C(5)	2658(2)	-1793(2)	2410(1)	30(1)
C(6)	4100(2)	-226(2)	3417(2)	28(1)
C(7)	1351(2)	-1837(1)	4700(1)	14(1)
C(8)	2126(2)	-2924(1)	5279(1)	17(1)
C(9)	3482(2)	-2357(2)	5782(1)	25(1)
C(10)	2482(2)	-4048(2)	4599(1)	28(1)
C(11)	1276(2)	-3458(2)	6140(1)	24(1)

Tabelle 8.3 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(1)#	2.0083(12)	N(1)#-Zn(1)-N(2)	118.94(5)
Zn(1)-N(2)	2.0077(13)	N(1)-Zn(1)-N(1)#1	92.15(5)
Zn(1)-N(1)1	2.1462(13)	N(2)-Zn(1)-N(1)	64.23(5)
Zn(1)-Cl(1)	2.2053(5)	N(1)#-Zn(1)-H(1)	104.8(5)
Zn(1)-Zn(1)#	2.9038(5)	N(2)-Zn(1)-Cl(1)	122.54(4)
N(1)-C(7)	1.4318(18)	N(2)-Zn(1)-Cl(1)	113.44(4)
N(1)-(C1)	1.4985(18)	N(1)-Zn(1)-Cl(1)	132.27(3)
N(1)-Zn(1)#	2.0383(12)	N(1)#1-Zn(1)-Zn(1)#1	47.61(4)
N(2)-C(7)	1.292(2)	N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	91.05(4)
N(2)-C(4)	1.4791(19)	N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	44.54(3)
C(1)-C(2)	1.507(2)	Cl(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	151.006(16)
C(1)-C(3)	1.516(2)	C(7)-N(1)-C(1)	113.42(11)
C(4)-C(6)	1.515(2)	C(7)-N(1)-Zn(1)#1	117.93(9)
C(7)-C(8)	1.551(2)	C(1)-N(1)-Zn(1)#1	122.62(9)
C(8)-C(11)	1.535(2)	C(7)-N(1)-Zn(1)	88.72(8)
C(8)-C(11)	1.541(2)	C(1)-N(1)-Zn(1)	117.58(9)

C(8)-C(10)	1.541(2)	Zn(1)#1-N(1)-Zn(1)	87.85(5)
C(8)-C(9)	1.544(2)	C(7)-N(2)-C(4)	127.18(13)
N(2)-C(4)-C(5)	105.91(12)	C(7)-N(2)-Zn(1)	95.70(9)
C(6)-C(4)-C(5)	110.93(15)	C(4)-N(1)-Zn(1)	108.91(13)
N(2)-C(7)-N(1)	111.03(12)	N(1)-C(1)-C(2)	112.00(13)
N(2)-C(7)-C(8)	125.72(13)	N(1)-C(1)-C(3)	109.88(14)
N(1)-C(7)-C(8)	123.07(13)	N(2)-C(4)-C(6)	111.38(13)
N(2)-C(7)-Zn(1)	54.07(8)	C(11)-C(8)-C(9)	105.81(13)
N(1)-C(7)-Zn(1)	57.18(7)	C(10)-C(8)-C(9)	110.81(13)
C(8)-C(7)-Zn(1)	171.94(10)	C(11)-C(8)-C(7)	113.03(12)
C(11)-C(8)-C(10)	106.85(13)	C(10)-C(8)-C(7)	113.06(13)
C(11)-C(8)-C(9)	105.81(13)	C(9)-C(8)-C(7)	107.08(12)

8.1.2 [$\text{BuC}(\text{NCy})_2\text{ZnCl}$] $_2$ **4**Tabelle 8.4 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **4**.

Identification code	P1588
Empirical formula	$\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zn}_2$
Formula weight	820.65 g/mol
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 12.2207(15)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.269(2)$ Å $\beta = 104.425(3)^\circ$ $c = 10.2976(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2104.7(5)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.295 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.299 mm ⁻¹
F(000)	876
Crystal size	$0.26 \times 0.20 \times 0.13$ mm ³
Theta range for data collection	1.72 to 27.88
Index ranges	$-15 \leq h \leq 16$, $-22 \leq k \leq 21$, $-13 \leq l \leq 12$
Reflections collected	18369
Independent reflections	5013 [R(int) = 0.0452]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	100 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8493 and 0.7288
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5013 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F^2	1.100
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0429$, $w R_2 = 0.1008$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0563$, $w R_2 = 0.1062$
Largest diff. peak and hole	0.783 and -0.295 e Å ⁻³

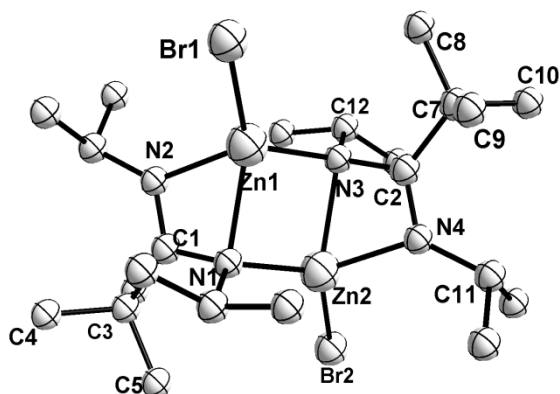
Tabelle 8.5 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	9328(1)	471(1)	3915(1)	18(1)
Cl(1)	9100(1)	1189(1)	2102(1)	29(1)
N(1)	10172(2)	665(1)	5949(2)	18(1)
N(2)	8306(2)	815(1)	5145(2)	18(1)
C(1)	9110(2)	830(1)	6233(2)	18(1)
C(2)	8960(2)	883(1)	7675(2)	22(1)
C(3)	8321(2)	1607(2)	7957(3)	30(1)
C(4)	10100(2)	874(2)	8728(2)	28(1)
C(5)	8321(2)	141(2)	7895(3)	29(1)
C(11)	11060(2)	1283(1)	6279(2)	21(1)
C(12)	11831(2)	1182(2)	5332(3)	31(1)
C(13)	12811(2)	1762(2)	5642(3)	35(1)
C(14)	12361(2)	2582(2)	5540(3)	28(1)
C(15)	11548(2)	2698(2)	6427(3)	29(1)
C(16)	10588(2)	2101(1)	6118(3)	25(1)
C(21)	7110(2)	1031(1)	4967(2)	22(1)
C(22)	6354(2)	529(2)	3899(3)	33(1)
C(23)	5123(2)	811(2)	3587(3)	45(1)
C(24)	5021(2)	1651(2)	3174(3)	50(1)
C(25)	5783(2)	2157(2)	4223(3)	46(1)
C(26)	7005(2)	1877(2)	4524(3)	34(1)
C(101)	5328(3)	637(2)	9829(3)	48(1)
C(102)	6319(6)	388(5)	10174(7)	57(2)
C(103)	6727(4)	-406(2)	10590(4)	67(1)
C(104)	4320(4)	128(4)	9765(5)	33(1)

Tabelle 8.6 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(1)#	2.0489(19)	C(1)-N(1)-Zn(1) #1	116.57(14)
Zn(1)-N(2)	2.0755(19)	C(11)-N(1)-Zn(1)#1	118.61(14)
Zn(1)-N(2)	2.118(2)	C(1)-N(1)-Zn(1)	89.49(13)
Zn(1)-Cl(1)	2.2006(7)	C(11)-N(1)-Zn(1)	118.87(14)
Zn(1)-C(1)	2.544(2)	Zn(1) #1-N(1)-Zn(1)	128.2(2)
Zn(1)-Zn(1)#	2.9162(6)	Zn(1)-N(2)-C(1)	95.26(14)
N(1)-C(1)	1.428(3)	C(21)-N(2)-Zn(1)	136.47(15)
N(1)-C(11)	1.500(3)	N(2)-C(1)-N(1)	110.6(2)
N(1)-Zn(1)#1	2.0488(19)	N(2)-C(1)-C(2)	126.0(2)
N(2)-C(21)	1.476(3)	N(1)-C(1)-C(2)	122.7(2)
C(1)-C(2)	1.543(3)	N(2)-C(1)-Zn(1)	54.33(12)
C(2)-C(4)	1.538(3)	N(1)-C(1)-Zn(1)	56.36(11)
C(2)-C(3)	1.539(3)	C(2)-C(1)-Zn(1)	169.32(15)
C(2)-C(5)	1.546(3)	C(4)-C(2)-C(1)	112.0(2)
C(11)-C(16)	1.519(3)	C(3)-C(2)-C(1)	114.7(2)
C(11)-C(12)	1.525(3)	C(4)-C(2)-C(5)	106.8(2)

C(13)-C(14)	1.513(4)	C(1)-C(2)-C(5)	106.09(19)
C(14)-C(15)	1.521(4)	N(1)-C(11)-C(16)	113.74(18)
C(15)-C(16)	1.536(3)	N(1)-C(11)-C(12)	107.55(19)
C(21)-C(22)	1.520(3)	C(16)-C(11)-C(12)	108.4(2)
C(21)-C(26)	1.526(3)	C(11)-C(12)-C(13)	111.5(2)
C(24)-C(25)	1.515(5)	C(14)-C(15)-C(16)	111.5(2)
C(14)-C(15)	1.521(4)	C(11)-C(16)-C(15)	110.6(2)
N(1)-Zn(1)-C(2)	116.57(8)	N(2)-C(21)-C(22)	110.51(19)
N(1) #1-Zn(1)-N(1)	91.19(7)	N(2)-C(21)-C(26)	106.61(19)
N(2)-Zn(1)-N(1)	64.49(7)	C(22)-C(21)-C(26)	109.9(2)
N(1) #1-Zn(1)-N(1)	124.76(6)	C(21)-C(22)-C(23)	110.9(2)
N(2)-Zn(1)-Cl(1)	112.82(6)	C(24)-C(23)-C(22)	111.8(3)
N(1)-Zn(1)-Cl(1)	132.65(6)	C(23)-C(24)-C(25)	111.1(2)
N(1) #1-Zn(1)-C(1)	105.57(8)	C(24)-C(25)-C(26)	111.0(3)
N(2)-Zn(1)-C(1)	30.40(7)	C(24)-C(26)-C(25)	111.6(2)
N(1)-Zn(1)-C(1)	129.65(5)	C(1)-N(1)-C(11)	117.11(18)

8.1.3 [$\text{tBuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2$] ZnBr] $_2$ **5**Tabelle 8.7 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **5**.

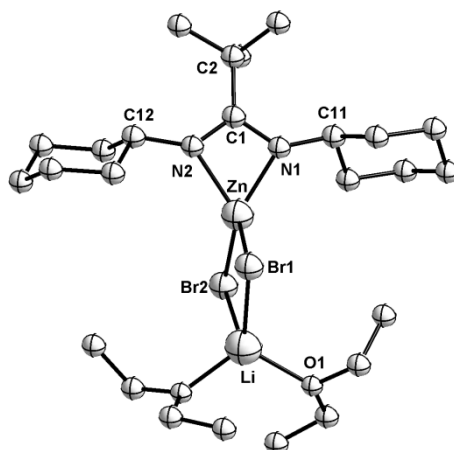
Identification code	e1611
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Zn}_2$
Formula weight	657.19 g/mol
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9.6188(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.6682(13)$ Å $\beta = 91.751(3)^\circ$ $c = 13.4013(16)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2104.7(5)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.588 Mg/m^3
Absorption coefficient	4.668 mm^{-1}
F(000)	672
Crystal size	$0.28 \times 0.22 \times 0.21 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.44 to 27.87
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -17 \leq l \leq 17$
Reflections collected	11783
Independent reflections	3268 [R(int) = 0.0397]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4406 and 0.3548
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3268 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0284, wR2 = 0.0655$
R indices (all data)	$R1 = 0.0372, wR2 = 0.0684$
Largest diff. peak and hole	0.769 and $-0.381 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$

Tabelle 8.8 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	-563(1)	5553(1)	7313(1)	25(1)
Zn(1)	246(1)	5157(1)	8947(1)	16(1)
N(1)	-40(2)	3587(2)	9920(1)	16(1)
N(2)	1877(2)	3883(2)	9028(1)	16(1)
C(1)	1337(2)	3183(2)	9700(2)	16(1)
C(2)	2089(2)	2104(2)	10269(2)	19(1)
C(3)	1231(3)	1549(2)	11110(2)	27(1)
C(4)	3402(3)	2670(2)	10784(2)	28(1)
C(5)	2480(3)	998(2)	9590(2)	28(1)
C(6)	3160(2)	3640(2)	8475(2)	20(1)
C(7)	2681(3)	3230(3)	7431(2)	32(1)
C(8)	4064(3)	4799(2)	8429(2)	32(1)
C(9)	-1149(2)	2656(2)	9645(2)	21(1)
C(10)	-979(3)	2138(3)	8599(2)	31(1)
C(11)	-2546(3)	3276(3)	9719(3)	45(1)

Tabelle 8.9 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(1)#	2.0386(18)	N(1)#-Zn(1)-N(2)	118.80(7)
Zn(1)-N(2)	2.0765(18)	N(1)-Zn(1)-N(1)#1	92.45(7)
Zn(1)-N(1)	2.1454(18)	N(2)-Zn(1)-N(1)	64.39(7)
Zn(1)-Br(1)	2.3394(4)	N(1)#-Zn(1)-Br(1)	122.78(5)
Zn(1)-Zn(1)#	2.8956(6)	N(2)-Zn(1)-Br(1)	113.32(5)
N(1)-C(1)	1.432(3)	N(2)-Zn(1)-Br(1)	131.66(5)
N(1)-C(7)	1.495(3)	C(4)-C(2)-C(1)	107.08(18)
N(1)-Zn(1)#	2.0386(17)	N(2)-C(6)-C(8)	111.5(2)
N(2)-C(1)	1.291(3)	N(12)-C(6)-C(7)	105.98(18)
N(2)-C(6)	1.481(3)	N(1)-C(9)-C(10)	111.96(19)
C(1)-C(2)	1.548(3)	C(11)-C(9)-C(10)	110.0(2)
C(2)-C(3)	1.536(3)	C(9)-N(1)-C(1)	113.91(17)
C(2)-C(5)	1.543(3)	C(9)-N(1)-Zn(1)#1	122.39(14)
C(2)-C(4)	1.544(3)	C(1)-N(1)-Zn(1)#1	117.60(13)
C(6)-C(8)	1.513(3)	C(1)-N(1)-Zn(1)	88.48(12)
C(6)-C(7)	1.524(3)	C(9)-N(1)-Zn(1)	118.15(13)
C(9)-C(11)	1.504(3)	Zn(1)#1-N(1)-Zn(1)	87.55(7)
C(9)-C(10)	1.520(3)	C(1)-N(2)-C(6)	127.36(19)
N(2)-C(1)-Zn(1)	54.22(11)	C(1)-N(2)-Zn(1)	95.48(14)
N(1)-C(1)-Zn(1)	57.33(10)	C(6)-N(2)-Zn(1)	136.73(15)
C(3)-C(2)-C(5)	106.49(19)	N(1)-C(1)-C(2)	112.00(13)
C(3)-C(2)-C(4)	105.9(2)	N(2)-C(1)-N(1)	111.34(19)
C5(1)-C(2)-C(4)	110.6(2)	N(2)-C(1)-C(2)	125.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	113.26(19)	C(8)-C(6)-C(7)	110.8(2)
C(5)-C(2)-C(1)	113.37(18)	N(1)-C(9)-C(11)	108.9(2)

8.1.4 $\{^t\text{BuC}(\text{NCy})_2\}\text{ZnBr}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ **7**Tabelle 8.10 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **7**.

Identification code	p1593
Empirical formula	$\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{Br}_2\text{N}_2\text{ZnO}_2\text{Li}$
Formula weight	643.81 g/mol
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 9.4466(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.502(2)$ Å $\beta = 94.019(3)^\circ$ $c = 18.741(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3091.4(6)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.383 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.401 mm ⁻¹
F(000)	1336
Crystal size	$0.43 \times 0.24 \times 0.18$ mm ³
Theta range for data collection	1.59 to 27.88
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-22 \leq k \leq 22$, $-24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	27008
Independent reflections	7357 [R(int) = 0.0455]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5796 and 0.35225
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	7357 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F^2	1.006
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0333$, $wR2 = 0.0740$
R indices (all data)	$R1 = 0.0515$, $wR2 = 0.0803$
Largest diff. peak and hole	0.534 and -0.335 e Å ⁻³

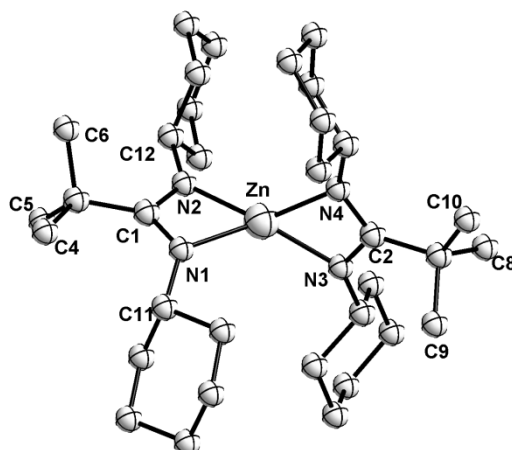
Tabelle 8.11 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	-249(1)	8456(1)	1889(1)	21(1)
Br(1)	2224(1)	8180(1)	2222(1)	29(1)
Br(2)	-152(1)	9715(1)	1378(1)	28(1)
N(1)	-1508(2)	7587(1)	1534(1)	23(1)
N(2)	-1737(2)	8156(1)	2551(1)	22(1)
C(1)	-2191(2)	7579(1)	2138(1)	19(1)
C(2)	-3305(3)	6964(1)	2298(1)	23(1)
C(3)	-4441(3)	6886(2)	1671(1)	31(1)
C(4)	-2500(3)	6205(1)	2449(2)	34(1)
C(5)	-4135(3)	7124(2)	2958(1)	27(1)
C(11)	-1502(3)	7038(1)	948(1)	22(1)
C(12)	-2091(3)	7393(2)	247(1)	30(1)
C(13)	-2001(3)	6834(2)	-379(1)	36(1)
C(14)	-485(3)	6558(2)	-440(1)	32(1)
C(15)	97(3)	6198(2)	257(1)	28(1)
C(16)	19(3)	6762(1)	871(1)	25(1)
C(21)	-2007(3)	8399(1)	3276(1)	20(1)
C(22)	-1000(3)	7997(1)	3826(1)	24(1)
C(23)	-1165(3)	8292(2)	4586(1)	29(1)
C(24)	-946(3)	9158(2)	4624(1)	32(1)
C(25)	-1919(3)	9571(1)	4074(1)	30(1)
C(26)	-1759(3)	9262(1)	3319(1)	25(1)
Li(1)	2530(5)	9480(3)	1589(2)	26(1)
O(1)	3393(2)	10221(1)	2251(1)	29(1)
O(2)	3440(2)	9396(1)	701(1)	27(1)
C(31)	3745(3)	9993(2)	2979(1)	30(1)
C(32)	2542(3)	10101(2)	3452(2)	42(1)
C(33)	3275(3)	11032(2)	2158(2)	35(1)
C(34)	3168(5)	11213(2)	1378(2)	57(1)
C(35)	4737(3)	8983(2)	651(2)	39(1)
C(36)	5664(3)	9095(2)	1329(2)	40(1)
C(38)	1777(4)	8687(2)	-122(2)	44(1)
C(37)	2561(3)	9421(2)	36(1)	33(1)

Tabelle 8.12 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(2)	2.0090(19)	Zn(1)-Br(1)-Li(1)	81.01(10)
Zn(1)-N(1)	2.015(2)	Zn(1)-Br(2)-Li(1)	81.79(10)
Zn(1)-Br(2)	2.4072(4)	C(1)-N(1)-C(11)	130.9(2)
Zn(1)-Br(1)	2.4236(5)	C(1)-N(1)-Zn(1)	92.14(14)
Zn(1)-C(1)	2.462(2)	C(11)-N(1)-Zn(1)	135.44(16)
Zn(1)-Li(1)	3.260(4)	C(1)-N(2)-C(21)	133.9(2)
Br(1)-Li(1)	2.592(4)	C(1)-N(2)-Zn(1)	92.87(14)
Br(2)-Li(2)	2.570(4)	C(21)-N(2)-Zn(1)	132.28(16)

N(1)-C(1)	1.342(3)	N(2)-C(1)-N(1)	109.2(2)
N(1)-C(11)	1.459(3)	N(2)-C(1)-C(2)	127.8(2)
C(2)-N(1)	1.326(3)	N(1)-C(1)-C(2)	122.9(2)
C(21)-N(2)	1.462(3)	C(5)-C(2)-C(3)	105.2(2)
C(1)-C(2)	1.548(3)	C(5)-C(2)-C(4)	106.3(2)
C(2)-C(5)	1.537(3)	C(3)-C(2)-C(4)	111.8(2)
C(2)-C(3)	1.540(4)	C(1)-C(2)-C(5)	114.9(2)
C(2)-C(4)	1.547(4)	C(3)-C(2)-C(1)	111.2(2)
C(11)-C(12)	1.524(4)	C(4)-C(2)-C(1)	107.5(2)
C(11)-C(16)	1.532(3)	N(1)-C(11)-C(12)	111.2(2)
C(12)-C(13)	1.532(4)	N(1)-C(11)-C(16)	109.4(2)
C(13)-C(14)	1.524(4)	C(12)-C(11)-C(16)	109.5(2)
C(14)-C(15)	1.517(4)	C(11)-C(12)-C(13)	111.3(2)
C(15)-C(16)	1.523(3)	C(14)-C(13)-C(12)	111.3(2)
C(21)-C(22)	1.525(3)	C(13)-C(14)-C(15)	110.6(2)
C(21)-C(26)	1.530(3)	C(14)-C(15)-C(16)	110.4(2)
C(22)-C(23)	1.533(3)	C(11)-C(16)-C(15)	111.8(2)
C(23)-C(24)	1.531(4)	N(2)-C(21)-C(22)	110.65(19)
C(24)-C(25)	1.516(4)	N(2)-C(21)-C(26)	107.42(19)
C(25)-C(26)	1.533(3)	C(22)-C(21)-C(26)	109.5(2)
Li(1)-O(2)	1.932(4)	C(21)-C(22)-C(23)	111.9(2)
Li(1)-O(1)	1.934(5)	C(24)-C(23)-C(22)	110.8(2)
O(1)-C(33)	1.433(3)	C(25)-C(24)-C(23)	111.5(2)
O(1)-C(31)	1.438(3)	C(24)-C(25)-C(26)	111.4(2)
O(2)-C(35)	1.431(3)	C(21)-C(26)-C(25)	111.8(2)
O(2)-C(37)	1.450(3)	O(2)-Li(1)-O(1)	114.3(2)
C(31)-C(32)	1.501(4)	O(2)-Li(1)-Br(2)	111.89(19)
C(33)-C(34)	1.492(4)	O(1)-Li(1)-Br(1)	111.0(2)
C(35)-C(36)	1.504(4)	O(2)-Li(1)-Br(1)	113.4(2)
C(38)-C(37)	1.502(4)	O(1)-Li(1)-Br(1)	110.55(19)
N(2)-Zn(1)-N(1)	65.45(8)	Br(2)-Li(1)-Br(1)	94.03(4)
N(2)-Zn(1)-Br(2)	122.2(6)	C(33)-O(1)-C(31)	113.7(2)
N(1)-Zn(1)-Br(2)	126.69(6)	C(33)-O(1)-Li(1)	124.0(2)
N(2)-Zn(1)-Br(1)	119.51(6)	C(31)-O(1)-Li(1)	118.8(2)
N(1)-Zn(1)-Br(1)	118.04(6)	C(35)-O(2)-C(37)	113.6(2)
Br(2)-Zn(1)-Br(1)	102.852(13)	C(35)-O(2)-Li(1)	122.0(12)
C(37)-O(2)-Li(1)	118.4(2)	O(1)-C(33)-C(34)	109.2(2)
O(1)-C(31)-C(32)	113.0(2)	O(2)-C(37)-C(38)	112.8(2)

8.1.5 $\{^t\text{BuC}(\text{NCy})_2\}_2\text{Zn}$ **9**Tabelle 8.13 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **9**.

Identification code	P1579
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Zn}$
Formula weight	592.25 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 10.961(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.100(11)$ Å $\beta = 117.78(3)^\circ$ $c = 21.196(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3515(4)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.119 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.725 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	$0.41 \times 0.35 \times 0.22$ mm ³
Theta range for data collection	1.61 to 27.88
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-18 \leq k \leq 22$, $-27 \leq l \leq 26$
Reflections collected	28357
Independent reflections	8352 [R(int) = 0.1124]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.6%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8568 and 0.7554
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8352 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F^2	1.008
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0772$, w $R2 = 0.1886$
R indices (all data)	$R1 = 0.1217$, w $R2 = 0.2157$
Largest diff. peak and hole	$e0.957$ and -0.929 Å ⁻³

Tabelle 8.14 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	11081(1)	7312(1)	-29(1)	22(1)
N(1)	11263(3)	8483(2)	-164(2)	22(1)
N(2)	12615(3)	7847(2)	822(2)	24(1)
N(3)	10609(3)	6402(2)	-711(2)	25(1)
N(4)	9272(3)	6753(2)	-238(2)	23(1)
C(1)	12306(4)	8559(2)	504(2)	21(1)
C(2)	12982(4)	9335(2)	890(2)	24(1)
C(3)	12779(4)	9415(2)	1573(2)	30(1)
C(4)	12318(5)	10085(2)	448(2)	31(1)
C(5)	14529(4)	9347(2)	1093(2)	29(1)
C(6)	9356(4)	6302(2)	-732(2)	20(1)
C(7)	8238(4)	5755(2)	-1296(2)	24(1)
C(8)	6819(4)	5765(3)	-1308(2)	33(1)
C(9)	7958(4)	6046(3)	-2051(2)	32(1)
C(10)	8732(4)	4892(2)	-1154(2)	29(1)
C(11)	10926(4)	8954(2)	-810(2)	22(1)
C(12)	9652(4)	8590(2)	-1433(2)	26(1)
C(13)	9270(5)	9007(3)	-2143(2)	33(1)
C(14)	10487(5)	9032(3)	-2314(2)	37(1)
C(15)	11754(5)	9407(3)	-1694(2)	34(1)
C(16)	12137(4)	8970(2)	-992(2)	29(1)
C(21)	13602(4)	7613(2)	1554(2)	23(1)
C(22)	14472(4)	6933(3)	1515(2)	32(1)
C(23)	15490(5)	6628(3)	2261(2)	35(1)
C(24)	14754(4)	6404(2)	2698(2)	32(1)
C(25)	13861(4)	7078(2)	2728(2)	30(1)
C(26)	12840(4)	7360(2)	1975(2)	25(1)
C(31)	11278(4)	5943(2)	-1045(2)	23(1)
C(32)	11980(5)	6498(2)	-1350(2)	30(1)
C(33)	12726(5)	6032(3)	-1694(2)	41(1)
C(34)	13767(5)	5459(3)	-1164(3)	42(1)
C(35)	13097(5)	4919(3)	-844(2)	36(1)
C(36)	12361(4)	5384(2)	-505(2)	29(1)
C(41)	8144(4)	6941(2)	-67(2)	23(1)
C(42)	8792(5)	7111(3)	736(2)	30(1)
C(43)	7706(6)	7350(3)	970(3)	42(1)
C(44)	6854(6)	8056(3)	536(3)	48(1)
C(45)	6226(5)	7898(3)	-257(3)	44(1)
C(46)	7326(5)	7672(3)	-485(2)	30(1)

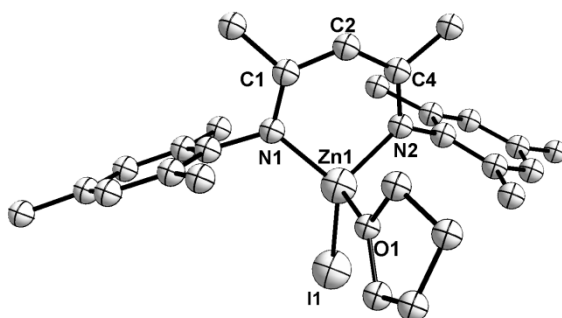
Tabelle 8.15 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(3)	2.020(3)	N(3)-Zn(1)-N(2)	144.68(14)
Zn(1)-N(2)	2.023(3)	N(3)-Zn(1)-N(1)	131.55(13)
Zn(1)-N(1)	2.045(3)	N(2)-Zn(1)-N(2)	65.60(12)

Zn(1)-N(4)	2.054(3)	N(3)-Zn(1)-N(4)	65.66(13)
Zn(1)-C(6)	2.480(4)	N(2)-Zn(1)-N(4)	136.08(13)
Zn(1)-C(1)	2.493(4)	N(1)-Zn(1)-N(4)	124.88(13)
N(1)-C(1)	1.349(4)	N(3)-Zn(1)-C(6)	33.33(13)
N(1)-C(11)	1.480(4)	N(2)-Zn(1)-C(6)	159.20(12)
N(2)-C(1)	1.355(5)	N(1)-Zn(1)-C(6)	133.99(12)
N(2)-C(21)	1.474(4)	N(4)-Zn(1)-C(6)	32.63(12)
N(3)-C(6)	1.364(5)	N(3)-Zn(1)-C(1)	152.58(13)
N(3)-C(31)	1.462(5)	N(2)-Zn(1)-C(1)	32.89(12)
N(4)-C(6)	1.338(5)	N(1)-Zn(1)-C(1)	32.74(11)
N(4)-C(41)	1.476(5)	N(4)-Zn(1)-C(1)	139.22(12)
C(1)-C(5)	1.555(5)	C(6)-Zn(1)-C(1)	165.20(12)
C(2)-C(5)	1.544(6)	C(1)-N(1)-C(11)	130.0(3)
C(2)-C(4)	1.554(5)	C(1)-N(1)-Zn(1)	92.2(2)
C(2)-C(3)	1.569(5)	C(11)-N(1)-Zn(1)	131.6(2)
C(6)-C(7)	1.562(5)	C(1)-N(2)-C(21)	131.1(3)
C(7)-C(8)	1.545(6)	C(1)-N(2)-Zn(1)	93.0(2)
C(7)-C(10)	1.553(6)	C(21)-N(2)-Zn(1)	135.5(2)
C(7)-C(9)	1.562(5)	C(6)-N(3)-C(31)	129.9(3)
C(11)-C(12)	1.537(5)	C(6)-N(3)-Zn(1)	92.2(2)
C(11)-C(16)	1.545(6)	C(31)-N(3)-Zn(1)	137.7(3)
C(12)-C(13)	1.536(5)	C(6)-N(4)-C(41))	133.4(3)
C(13)-C(14)	1.536(6)	C(6)-N(4)-Zn(1)	91.5(2)
C(14)-C(15)	1.538(6)	C(41)-N(4)-Zn(1)	132.9(2)
C(15)-C(16)	1.539(5)	N(1)-C(1)-N(2)	109.9(3)
C(21)-C(22)	1.531(6)	N(1)-C(1)-C(2)	126.7(3)
C(21)-C(26)	1.541(5)	N(2)-C(1)-C(2)	123.9(3)
C(22)-C(23)	1.541(5)	N(1)-C(1)-Zn(1)	55.08(19)
C(23)-C(24)	1.533(6)	N(2)-C(1)-Zn(1)	54.14(19)
C(24)-C(25)	1.532(6)	C(2)-C(1)-Zn(1)	173.4(3)

C(25)-C(26)	1.538(5)	C(5)-C(2)-C(4)	107.6(3)
C(31)-C(36)	1.539(5)	C(5)-C(2)-C(1)	110.5(3)
C(31)-C(32)	1.540(5)	C(4)-C(2)-C(1)	114.4(3)
C(32)-C(33)	1.547(6)	C(59)-C(2)-C(3)	110.6(3)
C(33)-C(34)	1.526(7)	C(4)-C(2)-C(3)	104.9(3)
C(34)-C(35)	1.521(7)	C(1)-C(2)-C(3)	108.8(3)
C(35)-C(36)	1.529(6)	N(4)-C(6)-N(3)	109.7(3)
C(41)-C(42)	1.537(5)	N(4)-C(6)-C(7)	129.0(3)
C(41)-C(46)	1.553(5)	N(3)-C(6)-C(7)	121.2(3)
C(42)-C(43)	1.542(6)	N(4)-C(6)-Zn(1)	55.88(19)
C(43)-C(44)	1.541(7)	N(3)-C(6)-Zn(1)	54.48(18)
C(45)-C(46)	1.544(6)	C(7)-C(6)-Zn(1)	169.4(3)
C(44)-C(45)	1.514(7)	C(8)-C(7)-C(10)	105.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	111.9(3)	C(8)-C(7)-C(9)	105.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	110.4(3)	C(10)-C(7)-C(9)	112.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	110.7(4)	C(8)-C(7)-C(6)	115.5(3)
C(15)-C(16)-C(11)	111.8(3)	C(10)-C(7)-C(6)	110.0(3)
N(2)-C(21)-C(22)	108.6(3)	C(9)-C(7)-C(6)	107.7(3)
N(2)-C(21)-C(26)	110.9(3)	N(1)-C(11)-C(12)	108.1(3)
C(22)-C(21)-C(26)	109.8(3)	N(1)-C(11)-C(16)	111.6(3)
C(21)-C(22)-C(23)	111.8(3)	C(12)-C(11)-C(16)	109.6(3)
C(24)-C(23)-C(22)	111.8(4)	C(13)-C(12)-C(11)	112.2(3)
C(25)-C(24)-C(23)	111.2(3)	C(31)-C(32)-C(33)	110.9(3)
C(24)-C(25)-C(26)	111.3(3)	C(34)-C(33)-C(32)	111.3(4)
C(25)-C(26)-C(21)	111.1(3)	C(35)-C(34)-C(33)	111.6(4)
N(3)-C(31)-C(36)	111.2(3)	C(34)-C(35)-C(36)	111.3(4)
N(3)-C(31)-C(32)	109.5(3)	C(35)-C(36)-C(31)	111.6(3)
C(36)-C(31)-C(32)	109.4(3)	N(4)-C(41)-C(42)	107.8(3)
C(44)-C(43)-C(42)	111.1(4)	N(4)-C(41)-C(46)	111.2(3)
C(44)-C(45)-C(46)	112.1(4)	C(42)-C(41)-C(46)	109.04(3)
C(45)-C(46)-C(41)	110.5(3)	C(41)-C(42)-C(43)	112.3(4)

8.1.6 MesnacnacZnI 12

Tabelle 8.16 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **12**.

Identification code	E1692
Empirical formula	$C_{27}H_{37}N_2ZnIO$
Formula weight	597.86 g/mol
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1$
Unit cell dimensions	$a = 8.054(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.252(7)$ Å $\beta = 102.150(7)^\circ$ $c = 10.721(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$1371.8(10)$ Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.447 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.040 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	$0.49 \times 0.40 \times 0.39$ mm ³
Theta range for data collection	1.94 to 27.87
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-14 \leq l \leq 13$
Reflections collected	12020
Independent reflections	6371 [R(int) = 0.0204]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5033 and 0.4346
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6371 / 0 / 297
Goodness-of-fit on F^2	1.083
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0216$, w $R2 = 0.0548$
R indices (all data)	$R1 = 0.0219$, w $R2 = 0.0550$
Largest diff. peak and hole	0.845 and -0.461 e.Å ⁻³

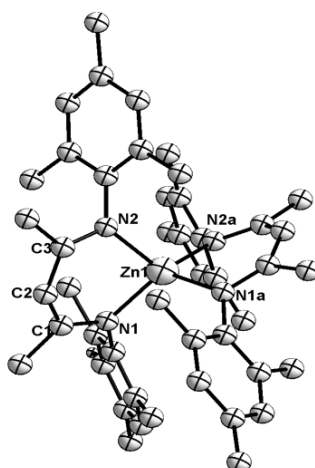
Tabelle 8.17 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	2087(1)	3806(1)	5556(1)	26(1)
Zn(1)	4312(1)	2770(1)	5313(1)	18(1)
N(1)	5048(3)	2446(1)	3745(2)	19(1)
N(2)	4188(2)	1683(1)	6064(2)	20(1)
O(1)	6605(2)	3257(1)	6370(2)	26(1)
C(1)	4786(3)	2975(2)	2642(2)	21(1)
C(2)	3167(3)	3001(2)	1834(2)	26(1)
C(3)	2903(3)	3542(2)	804(2)	31(1)
C(4)	4177(4)	4040(2)	551(2)	30(1)
C(5)	5777(3)	3998(2)	1358(2)	28(1)
C(6)	6100(3)	3481(2)	2406(2)	24(1)
C(7)	1751(3)	2472(2)	2096(3)	35(1)
C(8)	3849(5)	4631(2)	-569(3)	45(1)
C(9)	7811(3)	3491(2)	3304(3)	30(1)
C(10)	3052(3)	1480(2)	6892(2)	22(1)
C(11)	1492(3)	1105(2)	6365(2)	27(1)
C(12)	427(3)	875(2)	7173(3)	30(1)
C(13)	846(3)	1028(2)	8471(3)	31(1)
C(14)	2357(3)	1433(2)	8958(3)	30(1)
C(15)	3478(3)	1668(2)	8195(2)	24(1)
C(16)	958(4)	956(2)	4949(3)	38(1)
C(17)	-326(4)	765(2)	9332(3)	44(1)
C(18)	5116(4)	2104(2)	8761(3)	34(1)
C(19)	5738(3)	1712(2)	3701(2)	21(1)
C(20)	5893(3)	1114(2)	4662(2)	22(1)
C(21)	5073(3)	1071(2)	5695(2)	22(1)
C(22)	6363(4)	1456(2)	2513(2)	31(1)
C(23)	5204(4)	257(2)	6395(3)	32(1)
C(24)	6873(4)	4029(2)	7023(4)	49(1)
C(25)	8628(4)	4031(2)	7807(4)	51(1)
C(26)	9120(4)	3122(2)	7967(3)	36(1)
C(27)	8105(3)	2740(2)	6742(2)	27(1)

Tabelle 8.18 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

I(1)-Zn(1)	2.5128(8)	C(1)-N(1)-Zn(1)	121.55(3)
Zn(1)-N(2)	1.952(2)	C(21)-N(2)-C(10)	117.5(2)
Zn(1)-N(1)	1.968(2)	C(21)-N(2)-Zn(1)	118.43(16)
Zn(1)-O(1)	2.1072(19)	C(10)-N(2)-Zn(1)	123.73(15)
N(1)-C(19)	1.322(3)	C(24)-O(1)-C(27)	109.9(2)
N(1)-C(1)	1.442(3)	C(24)-O(1)-Zn(1)	128.16(17)
N(2)-C(21)	1.331(3)	C(27)-O(1)-Zn(1)	120.84(16)
N(2)-C(10)	1.441(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.5(2)
O(1)-C(24)	1.430(3)	C(6)-C(1)-N(1)	120.8(2)
O(1)-C(27)	1.456(3)	C(2)-C(1)-N(1)	118.6(2)

C(1)-C(6)	1.405(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.3(2)
C(1)-C(2)	1.406(3)	C(12)-C(3)-C(7)	121.0(2)
C(2)-C(3)	1.393(4)	C(1)-C(2)-C(7)	120.7(2)
C(2)-C(7)	1.500(4)	C(4)-C(3)-C(2)	122.1(2)
C(3)-C(4)	1.379(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.6(2)
C(4)-C(5)	1.394(4)	C(3)-C(4)-C(8)	121.0(3)
C(4)-C(8)	1.517(4)	C(5)-C(4)-C(8)	120.4(3)
C(5)-C(6)	1.383(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.7(2)
C(6)-C(9)	1.506(4)	C(5)-C(6)-C(1)	118.8(2)
C(10)-C(15)	1.401(3)	C(5)-C(6)-C(9)	120.2(2)
C(10)-C(11)	1.403(3)	C(1)-C(6)-C(9)	120.9(2)
C(11)-C(12)	1.392(3)	C(15)-C(10)-C(11)	120.5(2)
C(11)-C(16)	1.508(4)	C(15)-C(10)-N(2)	120.7(2)
C(12)-C(13)	1.384(4)	C(11)-C(10)-N(2)	118.8(2)
C(13)-C(14)	1.385(4)	C(12)-C(11)-C(10)	118.9(2)
C(17)-C(13)	1.514(3)	C(12)-C(11)-C(16)	120.0(2)
C(14)-C(15)	1.393(3)	C(10)-C(11)-C(16)	121.1(2)
C(18)-C(15)	1.507(4)	C(13)-C(12)-C(11)	121.6(2)
C(19)-C(20)	1.401(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118.3(2)
C(19)-C(22)	1.523(3)	C(12)-C(13)-C(17)	120.7(3)
C(20)-C(21)	1.406(3)	C(14)-C(13)-C(17)	121.0(3)
C(21)-C(23)	1.514(4)	C(13)-C(14)-C(15)	122.4(2)
C(24)-C(25)	1.485(4)	C(14)-C(15)-C(10)	118.2(2)
C(25)-C(26)	1.530(5)	C(14)-C(15)-C(18)	120.9(2)
C(26)-C(27)	1.526(4)	C(10)-C(15)-C(18)	120.9(2)
N(2)-Zn(1)-N(1)	99.26(9)	N(1)-C(19)-C(20)	124.9(2)
N(2)-Zn(1)-O(1)	103.51(8)	N(1)-C(19)-C(22)	119.5(2)
N(1)-Zn(1)-O(1)	99.93(8)	C(20)-C(19)-C(22)	115.5(2)
N(2)-Zn(1)-I(1)	117.67(6)	C(19)-C(20)-C(21)	129.0(2)
N(1)-Zn(1)-I(1)	128.13(6)	N(2)-C(21)-C(20)	1224.5(2)
O(1)-Zn(1)-I(1)	104.80(6)	N(2)-C(21)-C(23)	119.4(2)
C(19)-N(1)-C(1)	119.95(19)	C(20)-C(21)-C(23)	116.0(2)
C(19)-N(1)-Zn(1)	118.45(16)	O(1)-C(24)-C(25)	107.9(3)
O(1)-C(27)-C(26)	105.3(2)	C(27)-C(26)-C(25)	102.5(2)
C(24)-C(25)-C(26)	104.7(3)		

8.1.7 Mesnacnac₂Zn 13Tabelle 8.19 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **13**.

Identification code	Tam_204-0m	
Empirical formula	C ₄₆ H ₅₈ N ₄ Zn	
Formula weight	876.54 g/mol	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.9305(12) Å	α = 90°
	b = 15.9803(12) Å	β = 98.958(4)°
	c = 19.9972(15) Å	γ = 90°
Volume	5344.3(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.089 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.499 mm ⁻¹	
F(000)	1888	
Crystal size	0.28x0.12x0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.76 to 26.73	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	90638	
Independent reflections	5663 [R(int) = 0.0731]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.97 and 0.83	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5009 / 0 / 277	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, w R2 = 0.1144	
R indices (all data)	R1 = 0.0490, w R2 = 0.1185	
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.377 e.Å ⁻³	

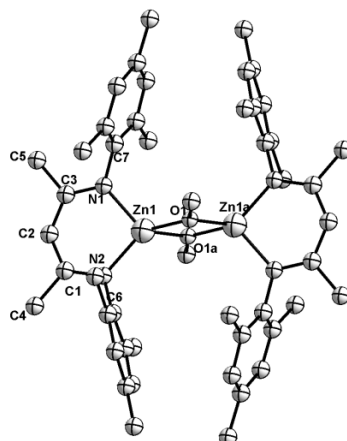
Tabelle 8.20 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	0	4740(1)	2500	25(1)
N(1)	342(1)	4038(1)	3347(1)	30(1)
N(2)	-880(1)	5347(1)	2874(1)	27(1)
C(1)	-225(1)	3829(1)	3709(1)	38(1)
C(2)	-977(1)	4215(1)	3657(1)	37(1)
C(3)	-1229(1)	4978(1)	3348(1)	29(1)
C(4)	-73(2)	3131(2)	4234(1)	64(1)
C(5)	-1922(1)	5403(1)	3608(1)	34(1)
C(6)	1140(1)	3780(1)	3628(1)	33(1)
C(7)	1526(1)	3121(1)	3345(1)	34(1)
C(8)	2287(1)	2884(1)	3654(1)	38(1)
C(9)	2682(1)	3278(1)	4228(1)	41(1)
C(10)	2294(1)	3940(2)	4490(1)	48(1)
C(11)	1532(1)	4196(1)	4204(1)	42(1)
C(12)	1117(1)	2647(1)	2737(1)	46(1)
C(13)	3495(1)	2991(2)	4568(1)	55(1)
C(14)	1137(2)	4920(2)	4511(1)	64(1)
C(15)	-1133(1)	6184(1)	2680(1)	26(1)
C(16)	-712(1)	6862(1)	3008(1)	29(1)
C(17)	-947(1)	7671(1)	2805(1)	36(1)
C(18)	-1590(1)	7826(1)	2301(1)	39(1)
C(19)	-2002(1)	7145(1)	1994(1)	38(1)
C(20)	-1791(1)	6323(1)	2171(1)	32(1)
C(21)	-36(1)	6729(1)	3582(1)	37(1)
C(22)	-1855(2)	8710(2)	2117(2)	63(1)
C(23)	-2285(1)	5610(2)	1834(1)	47(1)
O(30)	-947(2)	10004(2)	818(2)	147(1)
C(31)	-757(3)	10656(3)	1293(3)	123(2)
C(32)	132(4)	10739(4)	1371(4)	191(3)
C(33)	451(4)	9959(4)	1193(4)	161(3)
C(34)	-250(3)	9483(3)	898(3)	129(2)

Tabelle 8.21 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(2)#1	2.0173(14)	C(6)-N(1)-Zn(1)	127.54(11)
Zn(1)-N(2)	2.0173(14)	C(3)-N(2)-C(15)	117.29(14)
Zn(1)-N(1)#1	2.0388(15)	C(3)-N(2)-Zn(1)	119.08(12)
Zn(1)-N(1)	2.0388(15)	C(15)-N(2)-Zn(1)	123.57(11)
N(1)-C(1)	1.332(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124.84(17)
N(1)-C(6)	1.441(2)	N(1)-C(1)-C(4)	119.86(17)
N(2)-C(3)	1.330(2)	C(2)-C(1)-C(4)	115.29(17)
N(2)-C(15)	1.439(2)	C(3)-C(2)-C(1)	128.66(17)
C(1)-C(2)	1.403(3)	N(2)-C(3)-C(2)	124.14(16)
C(1)-C(4)	1.526(3)	N(2)-C(3)-C(5)	119.93(16)
C(3)-C(2)	1.403(3)	C(2)-C(3)-C(5)	115.88(15)

C(3)-C(5)	1.517(2)	C(7)-C(6)-C(11)	119.73(17)
C(6)-C(7)	1.404(3)	C(7)-C(6)-N(1)	121.60(17)
C(6)-C(11)	1.405(3)	C(11)-C(6)-N(1)	118.66(16)
C(7)-C(8)	1.393(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118.79(18)
C(7)-C(12)	1.506(3)	C(8)-C(7)-C(12)	119.86(17)
C(9)-C(8)	1.388(3)	C(6)-C(7)-C(12)	121.29(17)
C(9)-C(10)	1.390(3)	C(9)-C(8)-C(7)	122.50(18)
C(9)-C(13)	1.508(3)	C(8)-C(9)-C(10)	117.50(18)
C(10)-C(11)	1.387(3)	C(8)-C(9)-C(13)	121.54(19)
C(11)-C(14)	1.512(3)	C(10)-C(9)-C(13)	120.9(2)
C(15)-C(16)	1.402(2)	C(11)-C(10)-C(9)	122.2(2)
C(15)-C(20)	1.405(2)	C(10)-C(11)-C(6)	119.22(18)
C(16)-C(17)	1.394(3)	C(10)-C(11)-C(14)	120.0(2)
C(16)-C(21)	1.504(3)	C(6)-C(11)-C(14)	120.80(18)
C(18)-C(17)	1.386(3)	C(16)-C(15)-C(20)	120.35(16)
C(18)-C(19)	1.384(3)	C(16)-C(15)-N(2)	118.83(15)
C(18)-C(22)	1.511(3)	C(20)-C(15)-N(2)	120.83(16)
C(20)-C(19)	1.393(3)	C(17)-C(16)-C(15)	118.58(16)
C(20)-C(23)	1.509(3)	C(17)-C(16)-C(21)	120.10(17)
C(31)-C(32)	1.495(7)	C(15)-C(16)-C(21)	121.29(16)
C(34)-C(33)	1.454(7)	C(18)-C(17)-C(16)	122.27(18)
C(33)-C(32)	1.424(8)	C(19)-C(18)-C(17)	117.83(17)
N(2) #1-Zn(1)-N(2)	122.45(8)	C(18)-C(17)-C(16)	122.5(3)
N(2)-#1-Zn(1)-N(1)#1	94.98(6)	C(17)-C(18)-C(19)	117.7(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)#1	116.27(6)	C(17)-C(18)-C(22)	121.4(3)
N(2) #1-Zn(1)-N(1)	116.27(6)	C(19)-C(18)-C(22)	120.9(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)	94.98(6)	C(18)-C(19)-C(20)	122.2(3)
N(1)#1-Zn(1)-N(1)	113.26(9)	C(19)-C(20)-C(15)	118.5(3)
C(1)-N(1)-C(6)	115.33(15)	C(19)-C(20)-C(23)	121.3(3)
C(1)-N(1)-Zn(1)	117.01(12)	C(15)-C(20)-C(23)	120.2(3)
C(17)-C(18)-C(22)	121.0(2)	C(32)-C(33)-C(34)	104.0(5)
C(18)-C(19)-C(20)	122.48(18)	C(33)-C(32)-C(31)	108.1(5)
C(19)-C(20)-C(15)	118.47(17)	C(19)-C(18)-C(22)	121.1(2)
C(19)-C(20)-C(23)	119.78	C(15)-C(20)-C(23)	121.71(17)



Identification code	tam_1_0m		
Empirical formula	$C_{48}H_{64}N_4O_2Zn_2$		
Formula weight	429.89 g/mol		
Temperature	193(1) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P $\bar{1}$		
Unit cell dimensions	a = 8.739(3) Å	$\alpha = 67.746(10)^\circ$	
	b = 10.633(5) Å	$\beta = 80.283(19)^\circ$	
	c = 13.575(6) Å	$\gamma = 77.155(14)^\circ$	
Volume	1133.3(9) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.260 g/cm ³		
Absorption coefficient	1.099 mm ⁻¹		
F(000)	456		
Crystal size	0.24x0.20x0.12 mm ³		
Theta range for data collection	1.63 to 24.19		
Index ranges	-10<=h<=10, -12<=k<=12, -15<=l<=15		
Reflections collected	23525		
Independent reflections	3604 [R(int) = 0.0577]		
Completeness to theta = 25.00°	99.4%		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.94 and 0.86		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2618 / 0 / 254		
Goodness-of-fit on F2	1.053		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0412, w R2 = 0.0828		
R indices (all data)	R1 = 0.0746, w R2 = 0.0990		
Largest diff. peak and hole	0.311 and -0.536 e.Å ⁻³		

Tabelle 8.23 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

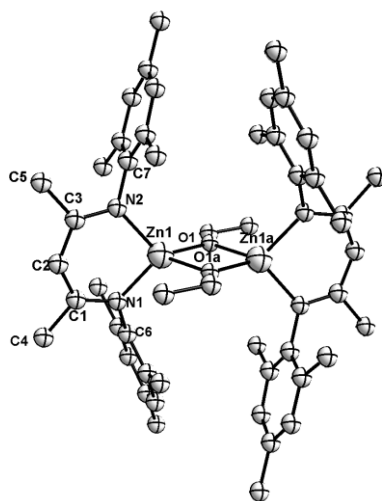
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	4102(1)	1220(1)	5263(1)	38(1)
N(1)	3475(4)	3099(3)	4231(2)	40(1)
N(2)	3409(4)	1612(3)	6590(2)	39(1)
O(1)	3689(3)	-334(3)	4978(2)	46(1)
C(1)	3243(5)	4175(4)	4538(3)	46(1)
C(2)	3204(5)	4079(4)	5595(3)	50(1)
C(3)	3136(5)	2923(4)	6542(3)	42(1)
C(4)	2928(6)	5624(4)	3719(3)	63(1)
C(5)	2661(6)	3223(4)	7571(3)	62(1)
C(6)	3187(5)	3319(4)	3165(3)	42(1)
C(7)	4425(5)	3368(4)	2366(3)	46(1)
C(8)	4080(6)	3576(4)	1346(3)	56(1)
C(9)	2575(7)	3675(5)	1115(3)	66(1)
C(10)	1360(6)	3565(5)	1939(4)	66(1)
C(11)	1640(5)	3393(4)	2963(3)	54(1)
C(12)	6093(5)	3192(5)	2599(3)	60(1)
C(13)	2243(8)	3835(6)	8(4)	99(2)
C(14)	298(6)	3323(6)	3831(4)	74(2)
C(15)	3072(5)	575(4)	7611(3)	40(1)
C(16)	4214(5)	-48(4)	8333(3)	44(1)
C(17)	3815(6)	-984(4)	9332(3)	54(1)
C(18)	2331(6)	-1344(4)	9622(3)	54(1)
C(19)	1238(6)	-752(4)	8878(3)	54(1)
C(20)	1583(5)	213(4)	7872(3)	48(1)
C(21)	5864(6)	259(5)	8046(4)	67(1)
C(22)	1927(7)	-2403(5)	10714(3)	78(2)
C(23)	354(6)	857(6)	7087(4)	72(2)
C(24)	2317(6)	-550(7)	4715(5)	93(2)

Tabelle 8.24 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-O(1)	1.951(3)	O(1)-Zn(1)-N(2)	126.61(12)
Zn(1)-N(2)	1.969(3)	O(1)-Zn(1)-N(1)	118.08(13)
Zn(1)-N(1)	1.977(3)	N(2)-Zn(1)-N(1)	98.28(12)
Zn(1)-O(1)#1	1.983(3)	O(1)-Zn(1)-O(1) #1	81.26(13)
Zn(1)-Zn(1)#1	2.9861(14)	N(2)-Zn(1)-O(1) #1	119.45(12)
N(1)-C(1)	1.325(5)	N(1)-Zn(1)-O(1) #1	115.42(12)
N(1)-C(6)	1.433(5)	O(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	41.03(8)
N(2)-C(3)	1.340(5)	N(2)-Zn(1)-Zn(1) #1	135.00(9)
N(2)-C(15)	1.439(5)	N(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	126.35(9)
O(1)-C(24)	1.395(6)	O(1) #1-Zn(1)-Zn(1)#1	40.23(8)
O(1)-Zn(1)#1	1.983(3)	C(1)-N(1)-C(6)	118.9(3)
C(1)-C(2)	1.518(5)	C(1)-N(1)-Zn(1)	119.8(2)
C(1)-C(4)	1.406(5)	C(6)-N(1)-Zn(1)	121.2(2)

C(2)-C(3)	1.392(5)	C(3)-N(2)-C(15)	117.3(3)
C(3)-C(5)	1.519(5)	C(3)-N(2)-Zn(1)	118.9(2)
C(6)-C(7)	C(11.394()	C(15)-N(2)-Zn(1)	123.7(2)
C(6)-C(11)	1.404(6)	C(24)-O(1)-Zn(1)	130.5(3)
C(7)-C(8)	1.391(6)	C(24)-O(1)-Zn(1))#1	128.5(3)
C(7)-C(12)	1.501(6)	Zn(1)-O(1)-Zn(1)#1	98.74(3)
C(8)-C(9)	1.376(7)	N(1)-C(1)-C(2)	124.2(3)
C(9)-C(10)	1.395(7)	N(1)-C(1)-C(4)	119.7(3)
C(9)-C(13)	1.517(6)	C(2)-C(1)-C(4)	116.1(4)
C(10)-C(11)	1.389(6)	C(1)-C(2)-C(3)	129.4(4)
C(11)-C(14)	1.508(6)	N(2)-C(3)-C(2)	124.9(3)
C(15)-C(20)	1.390(6)	N(2)-C(3)-C(5)	118.9(3)
C(15)-C(16)	1.392(5)	C(2)-C(3)-C(5)	116.1(3)
C(16)-C(17)	1.387(5)	C(7)-C(6)-C(11)	120.7(4)
C(16)-C(21)	1.505(6)	C(7)-C(6)-N(1)	120.8(4)
C(17)-C(18)	1.385(6)	C(11)-C(6)-N(1)	118.4(3)
C(18)-C(19)	1.381(6)	C(8)-C(7)-C(6)	118.4(4)
C(18)-C(22)	1.525(6)	C(8)-C(7)-C(12)	120.7(4)
C(19)-C(20)	1.395(6)	C(6)-C(7)-C(12)	120.8(4)
C(20)-C(23)	1.505(6)	C(9)-C(8)-C(7)	122.3(4)
C(8)-C(9)-C(13)	121.3(5)	C(8)-C(9)-C(10)	118.3(4)
C(10)-C(9)-C(13)	120.4(5)	C(17)-C(16)-C(21)	119.7(4)
C(11)-C(10)-C(9)	121.5(5)	C(15)-C(16)-C(21)	121.5(4)
C(10)-C(11)-C(6)	118.7(4)	C(18)-C(17)-C(16)	122.0(4)
C(10)-C(11)-C(14)	120.4(4)	C(19)-C(18)-C(17)	118.0(4)
C(6)-C(11)-C(14)	120.9(4)	C(19)-C(18)-C(22)	120.6(5)
C(20)-C(15)-C(16)	120.3(3)	C(17)-C(18)-C(22)	121.3(4)
C(20)-C(15)-N(2)	119.0(3)	C(18)-C(19)-C(20)	121.7(4)
C(16)-C(15)-N(2)	120.6(4)	C(15)-C(20)-C(19)	119.0(4)
C(17)-C(16)-C(15)	118.9(4)	C(19)-C(20)-C(23)	120.3(4)

8.1.9 MesnacnacZnOEt 15

Tabelle 8 25 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **15**.

Identification code	tam_189_0m	
Empirical formula	$C_{50}H_{68}N_4O_2Zn_2$	
Formula weight	455.94 g/mol	
Temperature	296(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P \bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 11.3832(11)$ Å	$\alpha = 96.021(2)^\circ$
	$b = 11.4399(12)$ Å	$\beta = 90.778(2)^\circ$
	$c = 12.4482(13)$ Å	$\gamma = 114.159(2)^\circ$
Volume	$1460.9(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.036 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.857 mm ⁻¹	
F(000)	488	
Crystal size	$0.24 \times 0.18 \times 0.15$ mm ³	
Theta range for data collection	1.97 to 24.74	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-12 \leq l \leq 14$	
Reflections collected	12139	
Independent reflections	4946 [R(int) = 0.0574]	
Completeness to theta = 25.00°	98.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.96 and 0.82	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3499 / 0 / 282	
Goodness-of-fit on F2	0.991	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0564, w R2 = 0.1404	
R indices (all data)	R1 = 0.0886, w R2 = 0.1594	
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.261 e.Å ⁻³	

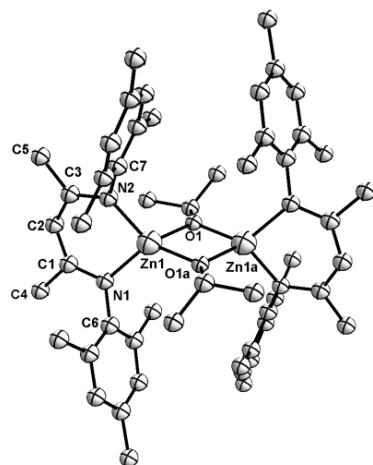
Tabelle 8.26 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1010(1)	1324(1)	-66(1)	40(1)
O(1)	-615(3)	451(3)	670(2)	46(1)
N(1)	2615(3)	2369(3)	862(3)	44(1)
N(2)	1117(3)	2672(3)	-984(3)	43(1)
C(1)	3070(4)	3650(4)	958(4)	50(1)
C(2)	2594(5)	4331(4)	350(4)	57(1)
C(3)	1799(4)	3905(4)	-611(4)	50(1)
C(4)	4230(5)	4469(5)	1758(5)	76(2)
C(5)	1765(6)	4939(5)	-1258(5)	80(2)
C(6)	3331(4)	1800(4)	1401(4)	48(1)
C(7)	4349(4)	1627(5)	915(4)	54(1)
C(8)	5021(5)	1068(6)	1444(4)	66(1)
C(9)	4715(5)	668(6)	2452(4)	68(1)
C(10)	3715(5)	856(5)	2920(4)	64(1)
C(11)	2985(5)	1387(5)	2427(4)	54(1)
C(12)	4737(5)	2076(6)	-183(4)	69(2)
C(13)	5435(7)	66(8)	3039(5)	101(2)
C(14)	1866(5)	1513(6)	2950(4)	75(2)
C(15)	532(4)	2353(4)	-2069(3)	47(1)
C(16)	-717(5)	2233(5)	-2285(4)	58(1)
C(17)	-1228(5)	1940(5)	-3348(4)	63(1)
C(18)	-553(5)	1728(5)	-4210(4)	64(1)
C(19)	670(5)	1835(5)	-3972(4)	64(1)
C(20)	1255(5)	2154(4)	-2922(4)	53(1)
C(21)	-1533(6)	2398(7)	-1388(5)	88(2)
C(22)	-1161(7)	1365(7)	-5354(5)	96(2)
C(23)	2620(5)	2310(6)	-2720(4)	71(2)
C(24)	-1353(5)	923(5)	1292(5)	74(2)
C(25)	-760(6)	2329(5)	1640(4)	70(2)
O(31)	3269(19)	6274(18)	4027(16)	204(7)
C(31)	4080(20)	6480(20)	4810(20)	177(9)
C(32)	3360(20)	5770(20)	5760(20)	179(9)
C(33)	2060(20)	5420(20)	5513(19)	173(8)
C(34)	2090(20)	5290(20)	4263(18)	164(8)

Tabelle 8.27 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-O(1)#1	1.949(3)	C(1)-N(1)-C(6)	118.7(4)
Zn(1)-N(2)	1.978(3)	C(1)-N(1)-Zn(1)	118.5(3)
Zn(1)-N(1)	1.981(3)	C(6)-N(1)-Zn(1)	122.8(3)
Zn(1)-O(1)	1.987(3)	C(3)-N(2)-C(15)	118.6(3)
Zn(1)-Zn(1) #1	2.9613(3)	C(3)-N(2)-Zn(1)	119.1(3)
O(1)-C(24)	1.381(5)	C(15)-N(2)-Zn(1)	122.2(3)
O(1)-Zn(1) #1	1.949(3)	N(1)-C(1)-C(2)	124.6(4)
N(1)-C(1)	1.326(5)	N(1)-C(1)-C(4)	119.1(4)

N(1)-C(6)	1.435(5)	C(2)-C(1)-C(4)	116.2(4)
N(2)-C(3)	1.321(5)	C(1)-C(2)-C(3)	129.5(4)
N(2)-C(15)	1.439(5)	N(2)-C(3)-C(2)	123.9(4)
C(1)-C(2)	1.393(7)	N(2)-C(3)-C(5)	119.2(4)
C(2)-C(3)	1.531(6)	C(2)-C(3)-C(5)	116.9(4)
C(3)-C(5)	1.512(6)	C(7)-C(6)-C(11)	119.5(4)
C(7)-C(6)	1.390(6)	C(7)-C(6)-N(1)	120.7(4)
C(6)-C(11)	1.413(6)	C(11)-C(6)-N(1)	119.8(4)
C(7)-C(8)	1.383(7)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(4)
C(7)-C(12)	1.517(7)	C(8)-C(7)-C(12)	120.2(5)
C(8)-C(9)	1.380(7)	C(6)-C(7)-C(12)	120.0(4)
C(10)-C(9)	1.370(7)	C(7)-C(8)-C(9)	122.0(5)
C(9)-C(13)	1.497(8)	C(10)-C(9)-C(8)	117.2(8)
C(10)-C(11)	1.386(7)	C(10)-C(9)-C(13)	120.1(5)
C(11)-C(14)	1.491(7)	C(8)-C(9)-C(13)	122.7(5)
C(16)-C(15)	1.390(6)	C(9)-C(10)-C(11)	123.8(5)
C(15)-C(20)	1.409(6)	C(10)-C(11)-C(6)	117.6(4)
C(16)-C(17)	1.387(7)	C(10)-C(11)-C(14)	121.7(4)
C(16)-C(21)	1.509(7)	C(6)-C(11)-C(14)	120.7(4)
C(18)-C(17)	1.387(7)	C(16)-C(15)-C(20)	120.0(4)
C(18)-C(19)	1.371(7)	C(16)-C(15)-N(2)	121.5(4)
C(18)-C(22)	1.513(7)	C(20)-C(15)-N(2)	118.4(4)
C(19)-C(20)	1.398(6)	C(17)-C(16)-C(15)	119.2(5)
C(20)-C(23)	1.503(7)	C(11)-C(16)-C(21)	119.4(5)
C(24)-C(25)	1.472(7)	C(15)-C(16)-C(21)	121.4(4)
O(31)-C(31)	1.26(2)	C(16)-C(17)-C(18)	122.6(5)
O(31)-C(34)	1.41(2)	C(19)-C(18)-C(17)	117.0(5)
O(1) #1-Zn(1)-N(2)	122.27(13)	C(19)-C(18)-C(22)	122.0(5)
O(1)-#1-Zn(1)-N(1)	120.71(13)	C(17)-C(18)-C(22)	121.1(5)
N(2)-Zn(1)-N(1)	97.52(14)	C(18)-C(19)-C(20)	123.4(5)
O(1) #1-Zn(1)-O(1)	82.40(12)	C(19)-C(20)-C(15)	117.8(4)
N(2)-Zn(1)-O(1)	118.34(13)	C(19)-C(20)-C(23)	120.8(4)
N(1)-Zn(1)-O(1)	117.41(13)	C(15)-C(20)-C(23)	121.4(4)
N(2)-Zn(1)-Zn(1) #1	132.06(10)	O(1)-C(24)-C(25)	116.1(4)
N(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	130.17(10)	C(31)-O(1)-C(34)	107.0(2)
O(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	40.72(8)	O(31)-C(31)-C(32)	109.0(2)
C(24)-O(1)-Zn(1) #1	129.5(3)	C(33)-C(32)-C(31)	105.0(2)
C(24)-O(1)-Zn(1)	132.4(3)	O(31)-C(34)-C(33)	106.3(19)
Zn(1)#1-O(1)-Zn(1)	97.60(12)		

8.1.10 MesnacnacZnOⁱPr 16Tabelle 8.28 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **16**.

Identification code	Tam3_0m	
Empirical formula	C ₅₂ H ₇₂ N ₄ O ₂ Zn ₂	
Formula weight	496.99 g/mol	
Temperature	296(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.6294(9) Å	α = 90°
	b = 11.3811(8) Å	β = 90.304(6)°
	c = 21.1965(16) Å	γ = 90°
Volume	3046.7(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.084 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.826 mm ⁻¹	
F(000)	1060	
Crystal size	0.18x0.15x0.12 mm ³	
Theta range for data collection	1.92° to 23.21°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	42665	
Independent reflections	4298[R(int) = 0.2376]	
Completeness to theta = 25.00°	98.7%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.95 and 0.49	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2053 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F2	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0791, w R2 = 0.1844	
R indices (all data)	R1 = 0.1834, w R2 = 0.2617	
Largest diff. peak and hole	0.433 and -0.465 e.Å ⁻³	

Tabelle 8.29 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	9706(1)	3889(1)	340(1)	59(1)
N(1)	8567(5)	2720(5)	174(4)	59(2)
N(2)	10436(6)	2968(6)	1015(4)	60(2)
O(1)	9467(4)	5578(5)	412(3)	57(2)
C(1)	8742(8)	1582(8)	297(5)	67(3)
C(2)	9638(8)	1163(8)	639(5)	67(3)
C(3)	10356(7)	1788(8)	1001(5)	61(3)
C(4)	7939(8)	673(7)	99(5)	76(3)
C(5)	11064(9)	1079(8)	1437(5)	85(3)
C(6)	7524(7)	3001(7)	-74(6)	59(3)
C(7)	7344(8)	3007(8)	-724(6)	67(3)
C(8)	6322(9)	3231(8)	-931(5)	74(3)
C(9)	5484(8)	3406(9)	-542(7)	77(3)
C(10)	5698(9)	3436(9)	104(6)	81(3)
C(11)	6709(9)	3234(8)	349(6)	72(3)
C(12)	8229(9)	2806(10)	-1186(5)	87(3)
C(13)	4361(9)	3571(11)	-780(6)	111(4)
C(14)	6888(9)	3238(10)	1051(5)	90(3)
C(15)	11020(8)	3497(8)	1524(5)	64(3)
C(16)	12032(8)	3944(8)	1422(5)	67(3)
C(17)	12552(9)	4472(9)	1929(7)	82(3)
C(18)	12099(11)	4576(10)	2514(7)	91(4)
C(19)	11114(11)	4112(10)	2598(6)	89(3)
C(20)	10562(9)	3561(9)	2117(6)	78(3)
C(21)	12527(8)	3836(8)	782(5)	78(3)
C(22)	12726(12)	5205(13)	3044(6)	134(5)
C(23)	9489(9)	3064(10)	2264(5)	97(4)
C(24)	8728(8)	6187(7)	810(5)	68(3)
C(25)	8879(10)	5893(10)	1484(5)	96(4)
C(26)	8761(8)	7480(7)	663(5)	79(3)
C(31)	14323(17)	-189(18)	1360(12)	76(6)
C(32)	13980(20)	-477(17)	1937(17)	107(9)
C(33)	13770(20)	330(30)	2387(10)	95(8)
C(34)	13918(17)	1466(17)	2238(12)	75(6)
C(35)	14269(13)	1770(15)	1703(12)	57(5)
C(36)	14463(12)	960(20)	1255(9)	64(6)

Tabelle 8.30 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-O(1)	1.952(5)	C(3)-N(2)-C(15)	118.1(8)
Zn(1)-N(1)	1.990(7)	C(3)-N(2)-Zn(1)	118.4(7)
Zn(1)-N(2)	1.995(7)	C(15)-N(2)-Zn(1)	123.5(6)
Zn(1)-O(1) #1	2.005(5)	C(24)-O(1)-Zn(1)	128.4(5)
Zn(1)-Zn(1) #1	3.0057(19)	C(24)-O(1)-Zn(1) #1	131.5(5)
N(1)-C(1)	1.339(10)	Zn(1)-O(1)-Zn(1) #1	98.9(2)

N(1)-C(6)	1.451(11)	N(1)-C(1)-C(2)	123.6(9)
N(2)-C(3)	1.347(11)	N(1)-C(1)-C(4)	120.0(9)
N(2)-C(15)	1.437(12)	C(2)-C(1)-C(4)	116.4(8)
O(1)-C(24)	1.439(10)	C(1)-C(2)-C(3)	129.0(8)
O(1)-Zn(1)#1	2.005(5)	N(2)-C(3)-C(2)	124.9(9)
C(1)-C(2)	1.422(13)	N(2)-C(3)-C(5)	118.4(9)
C(1)-C(4)	1.506(12)	C(2)-C(3)-C(5)	116.6(8)
C(3)-C(2)	1.383(12)	C(7)-C(6)-C(11)	121.1(10)
C(3)-C(5)	1.515(13)	C(7)-C(6)-N(1)	120.2(9)
C(6)-C(11)	1.394(13)	C(11)-C(6)-N(1)	118.7(10)
C(7)-C(6)	1.396(13)	C(6)-C(7)-C(8)	117.5(10)
C(7)-C(8)	1.384(13)	C(8)-C(7)-C(12)	121.0(11)
C(7)-C(12)	1.508(13)	C(6)-C(7)-C(12)	121.5(9)
C(8)-C(9)	1.360(13)	C(7)-C(8)-C(9)	124.1(11)
C(9)-C(10)	1.395(14)	C(10)-C(9)-C(8)	116.9(10)
C(9)-C(13)	1.515(14)	C(10)-C(9)-C(13)	120.0(11)
C(11)-C(10)	1.395(14)	C(8)-C(9)-C(13)	123.1(12)
C(11)-C(14)	1.503(14)	C(10)-C(9)-C(13)	120.0(11)
C(15)-C(20)	1.389(13)	C(11)-C(10)-C(9)	122.2(10)
C(16)-C(15)	1.393(13)	C(10)-C(11)-C(6)	118.1(11)
C(16)-C(17)	1.392(14)	C(6)-C(11)-C(14)	121.9(10)
C(16)-C(21)	1.502(13)	C(10)-C(11)-C(14)	120.0(10)
C(18)-C(17)	1.374(14)	C(20)-C(15)-C(16)	120.5(10)
C(18)-C(19)	1.364(15)	C(20)-C(15)-N(2)	119.2(9)
C(18)-C(22)	1.545(16)	C(16)-C(15)-N(2)	120.3(10)
C(20)-C(19)	1.382(15)	C(17)-C(16)-C(15)	117.8(10)
C(20)-C(23)	1.503(14)	C(17)-C(16)-C(21)	122.4(10)
C(24)-C(25)	1.479(13)	C(15)-C(16)-C(21)	119.8(10)
C(24)-C(26)	1.504(12)	C(18)-C(17)-C(16)	122.5(10)
C(33)-C(34)	1.35(3)	C(19)-C(18)-C(17)	117.9(12)
C(34)-C(35)	1.37(3)	C(19)-C(18)-C(22)	123.3(13)
C(35)-C(36)	1.34(3)	C(17)-C(18)-C(22)	118.8(12)
O(1)-Zn(1)-N(1)	124.1(3)	C(18)-C(19)-C(20)	122.4(12)
O(1)-Zn(1)-N(2)	122.2(3)	C(19)-C(20)-C(15)	118.8(10)
N(2)-Zn(1)-N(1)	96.1(3)	C(19)-C(20)-C(23)	118.0(11)
O(1) #1-Zn(1)-O(1)	81.1(2)	C(15)-C(20)-C(23)	123.2(11)
N(1)-Zn(1)-O(1)#1	116.2(3)	O(1)-C(24)-C(25)	112.2(8)
N(2)-Zn(1)-O(1)#1	119.2(3)	O(1)-C(25)-C(26)	109.3(7)
O(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	41.22(16)	C(25)-C(24)-C(26)	114.7(8)
N(1)-Zn(1)-Zn(1) #1	131.2(2)	C(36)-O(1)-C(32)	115.7(19)
N(2)-Zn(1)-Zn(1) #1	132.2(2)	C(31)-C(32)-C(33)	123.1(19)
C(1)-N(1)-C(6)	115.6(7)	C(32)-C(33)-C(34)	117.2(19)
C(1)-N(1)-Zn(1)	119.6(6)	C(35)-C(34)-C(33)	122(2)
C(6)-N(1)-Zn(1)	124.8(5)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(17)

8.1.11 MesnacnacZnH 17a, 17b

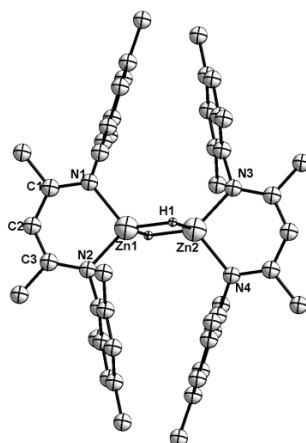


Tabelle 8.31 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für 17a.

Identification code	schulz7	
Empirical formula	C ₄₆ H ₆₀ N ₄ Zn ₂	
Formula weight	799.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 13.4581(9) Å	α = 90°
	b = 8.3662(4) Å	β = 103.632(5)°
	c = 19.5522(13) Å	γ = 90°
Volume	2139.4(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.241 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.156 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.22 x 0.13 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	3.81 to 27.17°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	26409	
Independent reflections	4704 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9552 and 0.7851	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4704 / 0 / 246	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, w R2 = 0.0828	
R indices (all data)	R1 = 0.0448, w R2 = 0.0867	
Extinction coefficient	0.0049(8)	
Largest diff. peak and hole	0.596 and -0.685 e Å ⁻³	

Tabelle 8.32 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

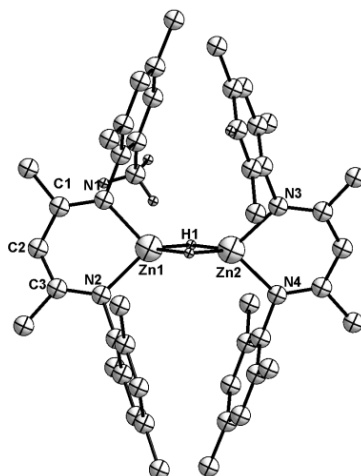
	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	3058(1)	2743(1)	3085(1)	28(1)
N(1)	2854(1)	2081(2)	4028(1)	29(1)
N(2)	4527(1)	3353(2)	3460(1)	29(1)
C(1)	3602(2)	1981(3)	4610(1)	31(1)
C(2)	4618(2)	2458(3)	4646(1)	33(1)
C(3)	5039(2)	3145(2)	4125(1)	29(1)
C(4)	3380(2)	1362(3)	5291(1)	44(1)
C(5)	6136(2)	3708(3)	4358(1)	38(1)
C(11)	1831(2)	1674(3)	4077(1)	28(1)
C(12)	1192(2)	2870(3)	4246(1)	31(1)
C(13)	204(2)	2460(3)	4289(1)	34(1)
C(14)	-174(2)	914(3)	4156(1)	34(1)
C(15)	465(2)	-243(3)	3980(1)	36(1)
C(16)	1466(2)	109(3)	3931(1)	32(1)
C(17)	1553(2)	4576(3)	4365(2)	46(1)
C(18)	-1260(2)	515(3)	4190(1)	45(1)
C(19)	2137(2)	-1168(3)	3724(2)	49(1)
C(21)	5063(2)	4056(2)	2977(1)	27(1)
C(22)	5666(2)	3086(2)	2649(1)	29(1)
C(23)	6183(2)	3806(3)	2187(1)	34(1)
C(24)	6114(2)	5429(3)	2041(1)	36(1)
C(25)	5496(2)	6354(3)	2362(1)	36(1)
C(26)	4954(2)	5698(3)	2826(1)	32(1)
C(27)	5747(2)	1306(3)	2784(1)	40(1)
C(28)	6692(2)	6156(4)	1537(1)	52(1)
C(29)	4273(2)	6734(3)	3160(1)	47(1)

Tabelle 8.33 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(1)	2.0046(16)	C(19)-H(19B)	0.9800
Zn(1)-N(2)	2.0056(17)	C(19)-H(19C)	0.9800
Zn(1)-Zn(1)#1	2.4239(5)	C(21)-C(22)	1.404(3)
Zn(1)-H(1)	1.79(2)	C(21)-C(26)	1.404(3)
Zn(1)-H(2)	1.79(2)	C(22)-C(23)	1.401(3)
N(1)-C(1)	1.333(3)	C(22)-C(27)	1.512(3)
N(1)-(C11)	1.443(2)	C(23)-C(24)	1.386(3)
N(2)-C(3)	1.332(3)	C(23)-H(23)	0.9500
N(2)-C(21)	1.443(2)	C(24)-C(25)	1.389(3)
C(1)-C(2)	1.409(3)	C(24)-C(28)	1.519(3)
C(1)-C(4)	1.522(3)	C(25)-C(26)	1.404(3)
C(2)-C(3)	1.401(3)	C(25)-H(25)	0.9500
C(2)-H(2A)	0.9500	C(26)-C(29)	1.517(3)
C(3)-C(5)	1.514(3)	C(27)-H(27A)	0.9800
C(4)-H(4A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(4)-H(4B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800

C(4)-H(4C)	0.9800	C(28)-H(28A)	0.9800
C(5)-H(5A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(5)-H(5B)	0.9800	C(28)-H(28C)	0.9800
C(5)-H(5C)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(11)-C(16)	1.404(3)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(11)-C(12)	1.408(3)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(12)-C(13)	1.395(3)	N(1)-Zn(1)-N(2)	94.10(7)
C(12)-C(17)	1.508(3)	N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	132.84(5)
C(13)-C(14)	1.391(3)	N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	133.05(5)
C(13)-H(13)	0.9500	N(1)-Zn(1)-H(1)	104.8(5)
C(14)-C(15)	1.391(3)	N(2)-Zn(1)-H(1)	130.5(3)
C(14)-C(18)	1.515(3)	Zn(1)#1-Zn(1)-H(1)	47.5(7)
C(15)-C(16)	1.404(3)	N(1)-Zn(1)-H(2)	131.6(3)
C(15)-H(15)	0.9500	N(2)-Zn(1)-H(2)	106.0(5)
C(16)-C(19)	1.514(3)	Zn(1)#1-Zn(1)-H(2)	47.3(7)
C(17)-H(17A)	0.9800	H(1)-Zn(1)-H(2)	94.8(10)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(1)-N(1)-C(11)	118.03(16)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(1)-N(1)-Zn(1)	124.22(13)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(11)-N(1)-Zn(1)	117.74(12)
C(18)-H(18B)	0.9800	C(3)-N(2)-C(21)	117.99(16)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(3)-N(2)-Zn(1)	124.17(13)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(21)-N(2)-Zn(1)	117.84(13)
N(1)-C(1)-C(2)	123.66(18)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
N(1)-C(1)-C(4)	120.18(18)	C(14)-C(18)-H(18C)	109.5
C(2)-C(1)-C(4)	116.14(18)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	129.29(19)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	115.4	C(16)-C(19)-H(19A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	115.4	C(16)-C(19)-H(19B)	109.5
N(2)-C(3)-C(2)	124.00(18)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(2)-C(3)-C(5)	119.78(17)	C(16)-C(19)-H(19C)	109.5
C(2)-C(3)-C(5)	116.20(18)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(1)-C(4)-H(4A)	109.5	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(1)-C(4)-H(4B)	109.5	C(22)-C(21)-C(26)	120.86(18)
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(22)-C(21)-N(2)	119.65(18)
C(1)-C(4)-H(4C)	109.5	C(26)-C(21)-N(2)	119.47(18)
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	118.29(19)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(23)-C(22)-C(27)	120.64(19)
C(3)-C(5)-H(5A)	109.5	C(21)-C(22)-C(27)	121.07(18)
C(3)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	122.3(2)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	118.9
C(3)-C(5)-H(5C)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	118.9
C(16)-C(11)-C(12)	120.45(18)	C(23)-C(24)-C(25)	118.15(19)
C(16)-C(11)-N(1)	120.02(19)	C(23)-C(24)-C(28)	120.4(2)
C(12)-C(11)-N(1)	119.49(18)	C(25)-C(24)-C(28)	121.5(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.85(19)	C(24)-C(25)-C(26)	122.1(2)
C(13)-C(12)-C(17)	120.1(2)	C(24)-C(25)-H(25)	118.9
C(11)-C(12)-C(17)	121.07(19)	C(26)-C(25)-H(25)	118.9
C(14)-C(13)-C(12)	122.0(2)	C(25)-C(26)-C(21)	118.25(19)
C(14)-C(13)-H(13)	119	C(25)-C(26)-C(29)	120.9(2)

C(12)-C(13)-H(13)	119	C(21)-C(26)-C(29)	120.82(19)
C(15)-C(14)-C(13)	118.20(19)	C(22)-C(27)-H(27A)	109.5
C(15)-C(14)-C(18)	121.1(2)	C(22)-C(27)-H(27B)	109.5
C(13)-C(14)-C(18)	120.7(2)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(14)-C(15)-C(16)	122.0(2)	C(22)-C(27)-H(27C)	109.5
C(14)-C(15)-H(15)	119	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(16)-C(15)-H(15)	119	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
C(11)-C(16)-C(15)	118.5(2)	C(24)-C(28)-H(28A)	109.5
C(11)-C(16)-C(19)	120.67(19)	C(24)-C(28)-H(28B)	109.5
C(15)-C(16)-C(19)	120.8(2)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
C(12)-C(17)-H(17A)	109.5	C(24)-C(28)-H(28C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17B)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(12)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(29)-H(29A)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(29)-H(29B)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(14)-C(18)-H(18A)	109.5	C(26)-C(29)-H(29C)	109.5
C(14)-C(18)-H(18B)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5

Tabelle 8.34 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **17b**.

Identification code	tam_330_0m	
Empirical formula	$C_{46}H_{60}N_4Zn_2$	
Formula weight	799.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P \bar{1}$	
Unit cell dimensions	$a = 8.4720(3)$ Å	$\alpha = 70.531(2)^\circ$
	$b = 10.0339(4)$ Å	$\beta = 80.582(2)^\circ$
	$c = 13.5438(5)$ Å	$\gamma = 77.367(2)^\circ$
Volume	$2139.4(2)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.260 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.173 mm ⁻¹	
F(000)	424	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.81 to 27.17°.	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	31013	
Independent reflections	3688 [R(int) = 0.0752]	
Completeness to theta = 25.03°	99.5 %	
Absorption correction	multi scan	
Max. and min. transmission	0.634480/0.745156	
Data / restraints / parameters	3688 / 0 / 240	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0440, w R2 = 0.0878	
R indices (all data)	R1 = 0.0664, w R2 = 0.0950	
Extinction coefficient	0.327/0.367	
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.367 e Å ⁻³	

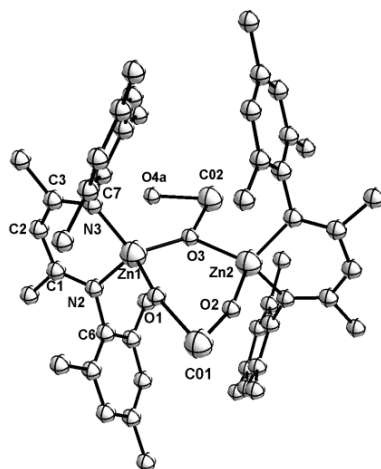
Tabelle 8.35 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	9080.4(4)	6034.7(4)	5202.2(3)	29.53(14)
N(1)	8305(3)	6545(3)	6508.2(18)	27.8(6)
C(1)	7942(4)	7922(3)	6465(2)	29.1(7)
N(2)	8352(3)	7930(3)	4197.9(18)	28.4(6)
C(2)	7996(4)	9082(3)	5543(2)	33.3(8)
C(3)	8047(4)	9107(3)	4494(2)	31.8(8)
C(4)	7374(4)	8299(3)	7479(2)	40.7(9)
C(5)	7640(5)	10568(3)	3696(3)	44.3(9)
C(6)	8052(4)	8095(3)	3147(2)	29.4(7)
C(7)	9291(4)	8342(3)	2324(2)	32.5(8)
C(8)	8921(5)	8560(3)	1311(2)	41.4(9)
C(9)	7406(5)	8496(3)	1099(3)	42.4(9)
C(10)	6220(4)	8206(3)	1934(3)	40(9)
C(11)	6513(4)	7997(3)	2969(2)	35(8)
C(12)	10964(4)	8373(4)	2532(3)	44.7(9)
C(13)	7087(6)	8678(5)	-10(3)	65(12)
C(14)	5197(4)	7675(4)	3864(3)	44.9(9)
C(15)	7999(4)	5512(3)	7520(2)	27.8(7)
C(16)	9176(4)	5005(3)	8237(2)	31.7(8)
C(17)	8775(4)	4122(3)	9244(2)	34.1(8)
C(18)	7276(4)	3689(3)	9553(2)	35.9(8)
C(19)	6151(4)	4166(3)	8814(2)	33.8(8)
C(20)	6479(4)	5070(3)	7798(2)	30.7(8)
C(21)	10838(4)	5407(4)	7924(3)	40.1(9)
C(22)	6886(5)	2708(4)	10642(3)	47.6(10)
C(23)	5234(4)	5587(4)	7011(3)	42.1(9)

Tabelle 8.36 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(2)	1.971(2)	N(1)-C(1)-C(4)	119.0(3)
Zn(1)-N(1)	1.975(2)	C(2)-C(1)-C(4)	116.0(3)
Zn(1)-Zn(1)#1	2.4705(7)	C(3)-N(2)-C(6)	117.4(2)
N(1)-C(1)	1.331(4)	C(3)-N(2)-Zn(1)	120.4(2)
N(1)-C(15)	1.441(4)	C(6)-N(2)-Zn(1)	122.09(18)
C(1)-C(2)	1.397(4)	C(1)-C(2)-C(3)	128.9(3)
C(1)-C(4)	1.521(4)	N(2)-C(3)-C(2)	123.6(3)
N(2)-C(3)	1.331(4)	N(2)-C(3)-C(5)	120.1(3)
N(2)-C(6)	1.435(4)	C(2)-C(3)-C(5)	116.2(3)
C(2)-C(3)	1.406(4)	C(11)-C(6)-C(7)	121.0(3)
C(3)-C(5)	1.511(4)	C(11)-C(6)-N2	118.9(3)
C(6)-C(11)	1.394(4)	C(7)-C(6)-N(2)	120.2(3)

C(6)-C(7)	1.398(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118.1(3)
C(7)-C(8)	1.392(4)	C(8)-C(7)-C(12)	121.3(3)
C(7)-C(12)	1.498(5)	C(6)-C(7)-C(12)	120.6(3)
C(8)-C(9)	1.380(5)	C(9)-C(8)-C(7)	122.7(3)
C(9)-C(10)	1.383(5)	C(8)-C(9)-C(10)	117.9(3)
C(9)-C(13)	1.513(5)	C(8)-C(9)-C(13)	120.6(3)
C(10)-C(11)	1.402(4)	C(10)-C(9)-C(13)	121.4(4)
C1(1)-C(14)	1.508(4)	C(9)-C(10)-C(11)	122.0(3)
C(15)-C(16)	1.400(4)	C(6)-C(11)-C(10)	118.3(3)
C(15)-C(20)	1.406(4)	C(6)-C(11)-C(14)	120.9(3)
C(16)-C(17)	1.391(4)	C(10)-C(11)-C(14)	120.8(3)
C(16)-C(21)	1.505(4)	C(16)-C(15)-C(20)	120.5(3)
C(17)-C(18)	1.387(5)	C(16)-C(15)-N(1)	120.3(3)
C(18)-C(19)	1.390(4)	C(20)-C(15)-N(1)	119.2(3)
C(18)-C(22)	1.506(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.6(3)
C(19)-C(20)	1.395(4)	C(17)-C(16)-C(21)	120.7(3)
C(20)-C(23)	1.509(4)	C(15)-C(16)-C(21)	120.7(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)	97.57(10)	C(18)-C(17)-C(16)	122.5(3)
N(2)-Zn(1)-Zn(1)#1	127.05(7)	C(17)-C(18)-C(19)	117.7(3)
N(1)-Zn(1)-Zn(1)#1	134.04(7)	C(17)-C(18)-C(22)	121.4(3)
C(1)-N(1)-C(15)	116.5(2)	C(19)-C(18)-C(22)	120.9(3)
C(1)-N(1)-Zn(1)	119.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	122.2(3)
C(15)-N(1)-Zn(1)	123.83(18)	C(19)-C(20)-C(15)	118.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	125.0(3)	C(19)-C(20)-C(23)	121.3(3)
		C(15)-C(20)-C(23)	120.2(3)

8.1.13 MesnacnacZnCHO₂ **18**Tabelle 8.37 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **18**.

Identification code	tam_502m	
Empirical formula	C ₄₈ H ₆₀ N ₄ O ₄ Zn ₂	
Formula weight	887.74	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 10.4571(3) Å	$\alpha = 83.802(2)^\circ$
	b = 13.5684(4) Å	$\beta = 81.489(2)^\circ$
	c = 17.0082(5) Å	$\gamma = 67.819(2)^\circ$
Volume	2206.45(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.336 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.135 mm ⁻¹	
F(000)	936	
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.43 to 28.33°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	22387	
Independent reflections	6563 [R(int) = 0.0238]	
Completeness to theta = 25.03°	98.8%	
Max. and min. transmission	0.0466/0.0386	
Data / restraints / parameters	6563 / 0 / 532	
Goodness-of-fit on F ²	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0497, w R2 = 0.1220	
R indices (all data)	R1 = 0.0549, w R2 = 0.1247	
Largest diff. peak and hole	1.906 and -0.719 e Å ⁻³	

Tabelle 8.38 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

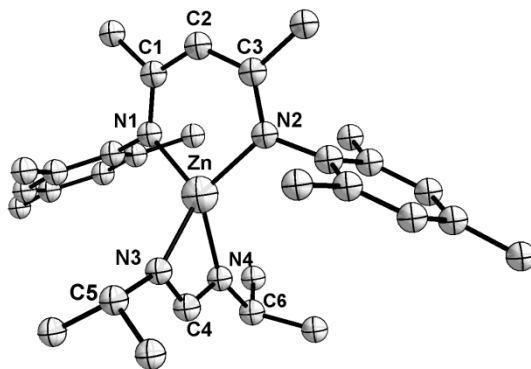
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	3688(1)	4675(1)	2908(1)	16(1)
Zn(2)	6394(1)	5352(1)	1864(1)	20(1)
N(1)	1924(3)	5762(2)	3301(2)	13(1)
N(2)	3418(3)	3380(2)	3375(2)	14(1)
N(3)	6769(3)	6655(2)	1690(2)	13(1)
N(4)	8260(3)	4284(2)	1717(2)	13(1)
CO1	4376(4)	4829(3)	1110(2)	21(1)
CO2	5718(4)	5231(3)	3543(2)	24(1)
O(1)	3738(3)	4574(2)	1715(2)	25(1)
O(2)	5291(3)	5211(2)	1050(2)	27(1)
O(3)	5300(3)	5105(2)	2872(1)	21(1)
O(4A)	6717(6)	5424(4)	3529(3)	31(1)
O(4B)	5176(6)	5054(4)	4154(3)	32(1)
C(1)	848(3)	5465(3)	3507(2)	16(1)
C(2)	942(4)	4398(3)	3577(2)	19(1)
C(3)	2113(4)	3451(3)	3581(2)	18(1)
C(4)	-580(4)	6298(3)	3700(2)	25(1)
C(5)	1846(4)	2440(3)	3851(3)	28(1)
C(6)	1766(3)	6834(3)	3434(2)	14(1)
C(7)	1729(3)	7576(3)	2793(2)	16(1)
C(8)	1506(4)	8619(3)	2960(2)	19(1)
C(9)	1409(4)	8913(3)	3726(2)	22(1)
C(10)	1541(4)	8139(3)	4343(2)	20(1)
C(11)	1713(4)	7101(3)	4213(2)	18(1)
C(12)	1972(4)	7276(3)	1946(2)	21(1)
C(13)	1196(5)	10047(3)	3875(3)	38(1)
C(14)	1875(4)	6280(3)	4901(2)	25(1)
C(15)	4503(4)	2364(3)	3517(2)	15(1)
C(16)	4983(4)	2110(3)	4272(2)	20(1)
C(17)	5984(4)	1107(3)	4415(2)	26(1)
C(18)	6513(4)	355(3)	3839(2)	21(1)
C(19)	6046(4)	642(3)	3098(2)	18(1)
C(20)	5062(4)	1638(3)	2916(2)	16(1)
C(21)	4412(5)	2900(3)	4909(2)	33(1)
C(22)	7569(4)	-741(3)	4013(3)	30(1)
C(23)	4627(4)	1919(3)	2094(2)	26(1)
C(31)	8083(4)	6586(3)	1670(2)	18(1)
C(32)	9237(4)	5634(3)	1731(2)	21(1)
C(33)	9349(4)	4570(3)	1697(2)	16(1)
C(34)	8371(4)	7609(3)	1557(3)	29(1)
C(35)	10789(4)	3729(3)	1627(2)	23(1)
C(36)	5722(3)	7673(3)	1511(2)	14(1)
C(37)	5438(4)	7949(3)	723(2)	20(1)
C(38)	4408(4)	8922(3)	543(2)	24(1)
C(39)	3672(4)	9638(3)	1125(2)	20(1)
C(40)	3992(4)	9347(3)	1898(2)	18(1)
C(41)	4986(3)	8371(3)	2110(2)	15(1)

C(42)	6254(5)	7196(3)	76(2)	32(1)
C(43)	2545(4)	10684(3)	924(3)	30(1)
C(44)	5236(4)	8073(3)	2968(2)	22(1)
C(45)	8456(3)	3212(3)	1556(2)	14(1)
C(46)	8433(3)	2459(3)	2181(2)	16(1)
C(47)	8552(4)	1451(3)	1995(2)	21(1)
C(48)	8644(4)	1186(3)	1223(2)	23(1)
C(49)	8645(4)	1956(3)	613(2)	23(1)
C(50)	8566(4)	2968(3)	762(2)	18(1)
C(52)	8718(5)	92(3)	1049(3)	38(1)
C(51)	8262(4)	2720(3)	3034(2)	24(1)
C(53)	8612(5)	3778(3)	86(2)	28(1)

Tabelle 8.39 Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Zn(1)-N(2)	1950(3)	N(4)-Zn(2)-O(2)	109.21(11)
Zn(1)-N(1)	1.954(3)	O(3)-Zn(2)-O(2)	101.69(10)
Zn(1)-O(3)	1.971(2)	C(1)-N(1)-C(6)	118.7(3)
Zn(1)-O(1)	2.039(3)	C(1)-N(1)-Zn(1)	117.5(2)
N(3)-Zn(2)	1.935(3)	C(6)-N(1)-Zn(1)	123.7(2)
N(4)-Zn(2)	1.941(3)	C(3)-N(2)-C(15)	117.6(3)
Zn(2)-O(3)	1.986(2)	C(3)-N(2)-Zn(1)	116.6(2)
Zn(2)-O(2)	1.995(3)	C(15)-N(2)-Zn(1)	125.9(2)
N(1)-C(1)	1.321(4)	C(31)-N(3)-C(36)	118.8(3)
N(1)-C(6)	1.440(4)	C(31)-N(3)-Zn(2)	118.2(2)
C(3)-N(2)	1.326(4)	C(36)-N(3)-Zn(2)	122.8(2)
C(15)-N(2)	1.440(4)	C(33)-N(4)-C(45)	120.5(3)
N(3)-C(31)	1.337(4)	C(33)-N(4)-Zn(2)	119.5(2)
N(3)-C(36)	1.437(4)	C(45)-N(4)-Zn(2)	119.7(2)
N(4)-C(33)	1.330(4)	O(1)-C(01)-O(2)	129.1(4)
N(4)-C(45)	1.441(4)	O(4A)-C(02)-O(3)	120.7(5)
C(01)-O(1)	1.233(4)	C(01)-O(1)-Zn(1)	135.1(2)
C(01)-O(2)	1.236(4)	C(01)-O(2)-Zn(2)	130.8(2)
C(02)-O(4A)	1.154(7)	C(01)-O(3)-Zn(1)	120.3(2)
C(02)-O(3)	1.332(5)	C(02)-O(3)-Zn(2)	116.5(2)
C(1)-C(2)	1.407(5)	Zn(1)-O(3)-Zn(2)	123.25(12)
C(1)-C(4)	1.509(5)	N(1)-C(1)-C(2)	124.0(3)
C(2)-C(3)	1.401(5)	N(1)-C(1)-C(4)	119.6(3)
C(3)-C(5)	1.512(5)	C(2)-C(1)-C(4)	116.4(3)
C(6)-C(7)	1.397(5)	C(3)-C(2)-C(1)	130.0(3)
C(6)-C(11)	1.398(5)	N(2)-C(3)-C(2)	125.2(3)
C(7)-C(8)	1.399(5)	C(2)-C(3)-C(5)	116.4(3)
C(7)-C(12)	1.498(5)	C(7)-C(6)-C(11)	120.8(3)
C(8)-C(9)	1.383(5)	C(7)-C(6)-N(1)	120.4(3)
C(9)-C(10)	1.384(5)	C(11)-C(6)-N(1)	118.7(3)

C(9)-C(13)	1.514(5)	C(6)-C(7)-C(8)	117.9(3)
C(10)-C(11)	1.389(5)	C(6)-C(7)-C(12)	122.1(3)
C(11)-C(14)	1.508(5)	C(9)-C(10)-C(11)	121.9(3)
C(15)-C(20)	1.401(5)	C(10)-C(11)-C(6)	118.7(3)
C(15)-C(16)	1.409(5)	C(10)-C(11)-C(14)	120.1(3)
C(16)-C(17)	1.391(5)	C(6)-C(11)-C(14)	121.2(3)
C(16)-C(21)	1.502(5)	C(20)-C(15)-C(16)	120.6(3)
C(17)-C(18)	1.392(5)	C(20)-C(15)-N(2)	120.5(3)
C(18)-C(19)	1.382(5)	C(16)-C(15)-N(2)	118.9(3)
C(18)-C(22)	1.510(5)	C(16)-C(17)-C(18)	122.0(3)
C(19)-C(20)	1.391(5)	C(19)-C(18)-C(17)	118.0(3)
C(20)-C(23)	1.500(5)	C(18)-C(19)-C(20)	122.6(3)
C(31)-C(32)	1.402(5)	C(19)-C(20)-C(23)	120.3(3)
C(31)-C(34)	1.515(5)	C(15)-C(20)-C(23)	121.4(3)
C(33)-C(35)	1.504(5)	N(3)-C(31)-C(32)	125.2(3)
C(36)-C(37)	1.397(5)	N(3)-C(31)-C(34)	118.2(3)
C(36)-C(41)	1.396(5)	N(4)-C(33)-C(32)	123.5(3)
C(39)-C(43)	1.508(5)	N(4)-C(33)-C(35)	119.2(3)
C(40)-C(41)	1.390(5)	C(37)-C(36)-C(41)	120.3(3)
C(41)-C(44)	1.505(5)	C(37)-C(36)-N(3)	118.5(3)
C(45)-C(46)	1.396(5)	C(41)-C(36)-N(3)	121.2(3)
C(47)-C(48)	1.378(5)	C(37)-C(38)-C(39)	121.7(3)
C(48)-C(49)	1.391(5)	C(40)-C(39)-C(38)	117.6(3)
C(48)-C(52)	1.516(5)	C(40)-C(41)-C(44)	120.3(3)
C(49)-C(50)	1.394(5)	C(36)-C(41)-C(44)	121.2(3)
C(50)-C(53)	1.511(5)	C(46)-C(45)-C(50)	120.9(3)
N(1)-Zn(1)-O(3)	113.58(11)	C(46)-C(45)-N(4)	120.4(3)
N(2)-Zn(1)-O(1)	103.71(11)	C(50)-C(45)-N(4)	118.5(3)
N(1)-Zn(1)-O(1)	109.07(11)	C(48)-C(47)-C(46)	122.4(3)
O(3)-Zn(1)-O(1)	98.24(10)	C(47)-C(48)-C(49)	118.1(3)
N(3)-Zn(2)-N(4)	101.33(11)	C(47)-C(48)-C(52)	120.7(4)
N(3)-Zn(2)-O(3)	119.16(11)	C(49)-C(48)-C(52)	121.2(4)
N(4)-Zn(2)-O(3)	113.20(11)	C(48)-C(49)-C(50)	121.9(3)
N(3)-Zn(2)-O(2)	112.34(11)	C(49)-C(50)-C(45)	118.3(3)
C(49)-C(50)-C(53)	120.8(3)	C(45)-C(50)-C(53)	120.9(3)

8.1.14 MesnacnacZnCH(*i*PrN)₂ **19**Tabelle 8.40 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für **19**.

Identification code	tam_519m	
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₄ N ₄ Zn	
Formula weight	569.15	
Temperature	100(1) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.9606(16) Å	α = 90°
	b = 13.4781(17) Å	β = 101.476(5)°
	c = 18.614(2) Å	γ = 90°
Volume	3186.5(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.186 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.797 mm ⁻¹	
F(000)	1228	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.20 to 23.93°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	21158	
Independent reflections	4760 [R(int) = 0.0615]	
Completeness to theta = 25.03°	95.9%	
Max. and min. transmission	0.75/0.61	
Data / restraints / parameters	3327 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0530, w R2 = 0.1162	
R indices (all data)	R1 = 0.0917, w R2 = 0.1343	
Largest diff. peak and hole	0.607 and -0.467 e Å ⁻³	

Tabelle 8.41 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparametern ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

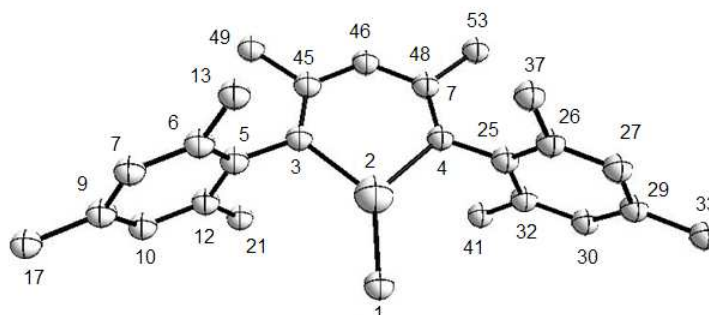
	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	6749(1)	5419(1)	1735(1)	20(1)
N(1)	6031(3)	4361(2)	2175(2)	20(1)
N(2)	7920(3)	4608(3)	1529(2)	20(1)
N(3)	6914(3)	6843(3)	2084(2)	20(1)
N(4)	5914(3)	6449(3)	1000(2)	22(1)
C(1)	6239(4)	3406(3)	2069(3)	22(1)
C(2)	7039(4)	3086(3)	1720(3)	23(1)
C(3)	7853(4)	3623(3)	1518(3)	23(1)
C(4)	5607(4)	2622(3)	2367(3)	25(1)
C(5)	8726(4)	3034(3)	1289(3)	29(1)
C(6)	5313(3)	4609(3)	2637(2)	19(1)
C(7)	4260(4)	4794(3)	2338(3)	20(1)
C(8)	3581(4)	5053(3)	2802(3)	21(1)
C(9)	3929(4)	5138(3)	3555(3)	23(1)
C(10)	4989(4)	4961(3)	3842(3)	23(1)
C(11)	5685(3)	4688(3)	3397(3)	20(1)
C(12)	3855(4)	4690(3)	1526(3)	26(1)
C(13)	3200(4)	5408(4)	4053(3)	31(1)
C(14)	6826(4)	4484(4)	3724(3)	28(1)
C(15)	8875(4)	5103(3)	1452(3)	21(1)
C(16)	9651(4)	5258(3)	2081(3)	23(1)
C(17)	10524(4)	5826(3)	2012(3)	26(1)
C(18)	10650(4)	6229(3)	1351(3)	26(1)
C(19)	9867(4)	6040(3)	737(3)	27(1)
C(20)	8978(4)	5488(3)	777(3)	24(1)
C(21)	9546(4)	4844(4)	2810(3)	34(1)
C(22)	11587(4)	6868(4)	1303(3)	38(1)
C(23)	8128(4)	5330(4)	106(3)	30(1)
C(24)	6286(4)	7139(3)	1478(3)	22(1)
C(25)	7428(4)	7563(3)	2617(3)	26(1)
C(26)	8457(4)	7919(4)	2443(3)	45(2)
C(27)	7591(5)	7119(4)	3384(3)	44(2)
C(28)	5190(4)	6694(4)	309(3)	28(1)
C(29)	4142(4)	7089(4)	430(3)	37(1)
C(30)	5667(4)	7417(4)	-164(3)	36(1)
C(31)	9457(5)	5187(6)	5016(4)	77(2)
C(32)	9486(7)	6280(6)	5207(5)	93(3)
C(33)	8445(7)	6650(6)	5338(5)	97(3)

Tabelle 8.42 Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Zn(1)-N(1)	1.968(4)	N(3)-Zn(1)-C(24)	32.92(15)
Zn(1)-N(2)	1.970(4)	N(4)-Zn(1)-C(24)	32.79(15)
Zn(1)-N(3)	2.024(3)	C(1)-N(1)-C(6)	119.3(2)
Zn(1)-N(4)	2.092(4)	C(1)-N(1)-Zn(1)	120.7(3)
Zn(1)-C(24)	2.417(5)	C(6)-N(1)-Zn(1)	120.0(3)
N(1)-C(1)	1.338(5)	C(3)-N(2)-C(15)	121.1(4)
N(1)-C(6)	1.427(6)	C(3)-N(2)-Zn(1)	120.4(3)
N(2)-C(3)	1.330(6)	C(15)-N(2)-Zn(1)	118.3(3)
N(2)-C(15)	1.438(6)	C(24)-N(3)-C(25)	120.4(4)
N(3)-C(24)	1.314(6)	C(24)-N(3)-Zn(1)	90.2(3)
N(3)-C(25)	1.452(6)	C(25)-N(3)-Zn(1)	149.1(3)
N(4)-C(24)	1.311(6)	C(24)-N(4)-C(28)	121.3(4)
N(4)-C(28)	1.471(6)	C(24)-N(4)-Zn(1)	87.4(3)
C(1)-C(2)	1.398(7)	C(28)-N(4)-Zn(1)	151.3(3)
C(1)-C(4)	1.507(6)	N(1)-C(1)-C(2)	123.7(4)
C(2)-C(3)	1.392(7)	N(1)-C(1)-C(4)	118.7(4)
C(3)-C(5)	1.512(6)	C(2)-C(1)-C(4)	117.5(4)
C(6)-C(7)	1.390(6)	C(3)-C(2)-C(1)	129.6(4)
C(6)-C(11)	1.405(6)	N(2)-C(3)-C(2)	124.5(4)
C(7)-C(8)	1.395(6)	N(2)-C(3)-C(5)	118.6(4)
C(7)-C(12)	1.505(7)	C(2)-C(3)-C(5)	116.9(4)
C(8)-C(9)	1.389(7)	C(7)-C(6)-N(1)	120.4(4)
C(10)-C(11)	1.389(6)	C(11)-C(6)-N(1)	119.4(4)
C(11)-C(14)	1.508(6)	C(6)-C(7)-C(12)	120.3(4)
C(16)-C(17)	1.394(7)	C(8)-C(9)-C(10)	118.1(4)
C(16)-C(21)	1.498(7)	C(10)-C(9)-C(13)	120.0(4)
C(17)-C(18)	1.385(7)	C(10)-C(11)-C(6)	119.1(4)
C(19)-C(20)	1.387(7)	C(20)-C(15)-N(2)	120.1(4)
C(20)-C(23)	1.507(7)	C(16)-C(15)-N(2)	118.4(4)
C(25)-C(26)	1.511(7)	C(17)-C(16)-C(15)	117.9(4)
C(28)-C(29)	1.517(7)	C(18)-C(17)-C(16)	122.6(5)
C(28)-C(30)	1.524(7)	C(17)-C(18)-C(22)	121.0(5)
C(31)-C(32)	1.513(10)	C(19)-C(18)-C(22)	121.5(5)
C(32)-C(33)	1.503(11)	N(4)-C(24)-N(3)	116.7(8)
N(2)-Zn(1)-N(1)	97.19(15)	N(4)-C(24)-Zn(1)	59.8(2)
N(1)-Zn(1)-N(3)	125.59(15)	N(3)-C(24)-Zn(1)	56.8(2)
N(2)-Zn(1)-N(3)	123.56(15)	N(3)-C(25)-C(26)	111.7(4)
N(1)-Zn(1)-N(4)	121.80(15)	N(3)-C(25)-C(27)	109.7(4)
N(2)-Zn(1)-N(4)	124.02(15)	N(4)-C(28)-C(29)	112.5(4)
N(3)-Zn(1)-N(4)	65.72(15)	N(4)-C(28)-C(30)	112.8(4)
N(1)-Zn(1)-C(24)	131.12(15)	C(29)-C(28)-C(30)	109.8(4)
N(2)-Zn(1)-C(24)	131.63(15)	C(33)-C(32)-C(31)	112.3(8)

9. DFT-Rechnungen

9.1 MesnacnacZnMe 10



Methode: B3LYP

Basissatz : SVP

Tabelle 9.1 Optimized Parameters (Ångstroms and Degrees) **10**

	Name	Definition	Value	Derivative	Info
R1	R(1,2)		1.9744	-DE/DX =	0.0
R2	R(1,57)		1.1021	-DE/DX =	0.0
R3	R(1,58)		1.103	-DE/DX =	0.0
R4	R(1,59)		1.1036	-DE/DX =	0.0
R5	R(2,3)		2.0025	-DE/DX =	0.0
R6	R(2,4)		2.0018	-DE/DX =	0.0
R7	R(3,5)		1.4283	-DE/DX =	0.0
R8	R(3,45)		1.3335	-DE/DX =	0.0
R9	R(4,25)		1.4283	-DE/DX =	0.0
R10	R(4,48)		1.3337	-DE/DX =	0.0
R11	R(5,6)		1.4139	-DE/DX =	0.0
R12	R(5,12)		1.4113	-DE/DX =	0.0
R13	R(6,7)		1.3997	-DE/DX =	0.0
R14	R(6,13)		1.5092	-DE/DX =	0.0
R15	R(7,8)		1.0948	-DE/DX =	0.0
R16	R(7,9)		1.4017	-DE/DX =	0.0
R17	R(9,10)		1.3992	-DE/DX =	0.0
R18	R(9,17)		1.5101	-DE/DX =	0.0
R19	R(10,11)		1.0944	-DE/DX =	0.0
R20	R(10,12)		1.4023	-DE/DX =	0.0
R21	R(12,21)		1.5091	-DE/DX =	0.0
R22	R(13,14)		1.0996	-DE/DX =	0.0
R23	R(13,15)		1.1032	-DE/DX =	0.0
R24	R(13,16)		1.1025	-DE/DX =	0.0
R25	R(17,18)		1.1023	-DE/DX =	0.0

R26	R(17,19)	1.1003	-DE/DX = 0.0
R27	R(17,20)	1.1039	-DE/DX = 0.0
R28	R(21,22)	1.0996	-DE/DX = 0.0
R29	R(21,23)	1.1026	-DE/DX = 0.0
R30	R(21,24)	1.1032	-DE/DX = 0.0
R31	R(25,26)	1.4139	-DE/DX = 0.0
R32	R(25,32)	1.4112	-DE/DX = 0.0
R33	R(26,27)	1.3997	-DE/DX = 0.0
R34	R(26,33)	1.5091	-DE/DX = 0.0
R35	R(27,28)	1.0948	-DE/DX = 0.0
R36	R(27,29)	1.4017	-DE/DX = 0.0
R37	R(29,30)	1.3992	-DE/DX = 0.0
R38	R(29,37)	1.5101	-DE/DX = 0.0
R39	R(30,31)	1.0944	-DE/DX = 0.0
R40	R(30,32)	1.4023	-DE/DX = 0.0
R41	R(32,41)	1.5091	-DE/DX = 0.0
R42	R(33,34)	1.0996	-DE/DX = 0.0
R43	R(33,35)	1.1026	-DE/DX = 0.0
R44	R(33,36)	1.1032	-DE/DX = 0.0
R45	R(37,38)	1.1038	-DE/DX = 0.0
R46	R(37,39)	1.1002	-DE/DX = 0.0
R47	R(37,40)	1.1024	-DE/DX = 0.0
R48	R(41,42)	1.1026	-DE/DX = 0.0
R49	R(41,43)	1.0996	-DE/DX = 0.0
R50	R(41,44)	1.1032	-DE/DX = 0.0
R51	R(45,46)	1.4126	-DE/DX = 0.0
R52	R(45,49)	1.5168	-DE/DX = 0.0
R53	R(46,47)	1.0893	-DE/DX = 0.0
R54	R(46,48)	1.4125	-DE/DX = 0.0
R55	R(48,53)	1.5168	-DE/DX = 0.0
R56	R(49,50)	1.101	-DE/DX = 0.0
R57	R(49,51)	1.0973	-DE/DX = 0.0
R58	R(49,52)	1.101	-DE/DX = 0.0
R59	R(53,54)	1.101	-DE/DX = 0.0
R60	R(53,55)	1.0973	-DE/DX = 0.0
R61	R(53,56)	1.101	-DE/DX = 0.0

Tabelle 9.2 Summary of Natural Population Analysis **10**

	Atom	No	Charge	Core	Valence	Rydberg	Total
	C	1	-1.31723	1.99943	5.29137	0.02644	7.31723
Zn	2	1.45300	17.99806	10.50955	0.03939		28.54700
	N	3	-0.80657	1.99925	5.78324	0.02409	7.80657
	N	4	-0.80703	1.99925	5.78378	0.02401	7.80703
	C	5	0.14929	1.99867	3.82634	0.02571	5.85071
	C	6	-0.03592	1.99879	4.02172	0.01541	6.03592
	C	7	-0.21441	1.99882	4.20096	0.01463	6.21441
	H	8	0.21516	0.00000	0.78192	0.00292	0.78484
	C	9	-0.03101	1.99885	4.01705	0.01512	6.03101
	C	10	-0.21607	1.99882	4.20281	0.01443	6.21607
	H	11	0.21570	0.00000	0.78141	0.00289	0.78430
	C	12	-0.03608	1.99878	4.02183	0.01547	6.03608
	C	13	-0.63285	1.99921	4.62453	0.00911	6.63285
	H	14	0.22107	0.00000	0.77666	0.00226	0.77893
	H	15	0.22283	0.00000	0.77294	0.00423	0.77717
	H	16	0.22325	0.00000	0.77423	0.00252	0.77675
	C	17	-0.63119	1.99921	4.62333	0.00865	6.63119
	H	18	0.22238	0.00000	0.77511	0.00251	0.77762
	H	19	0.21869	0.00000	0.77897	0.00234	0.78131
	H	20	0.22571	0.00000	0.77166	0.00262	0.77429
	C	21	-0.63286	1.99921	4.62453	0.00912	6.63286
	H	22	0.22107	0.00000	0.77666	0.00226	0.77893
	H	23	0.22318	0.00000	0.77430	0.00252	0.77682
	H	24	0.22286	0.00000	0.77292	0.00423	0.77714
	C	25	0.14936	1.99867	3.82629	0.02568	5.85064
	C	26	-0.03599	1.99878	4.02180	0.01541	6.03599
	C	27	-0.21440	1.99882	4.20096	0.01463	6.21440
	H	28	0.21518	0.00000	0.78190	0.00292	0.78482
	C	29	-0.03095	1.99885	4.01698	0.01512	6.03095
	C	30	-0.21610	1.99882	4.20285	0.01443	6.21610
	H	31	0.21573	0.00000	0.78138	0.00289	0.78427
	C	32	-0.03614	1.99878	4.02189	0.01547	6.03614
	C	33	-0.63282	1.99921	4.62449	0.00912	6.63282
	H	34	0.22112	0.00000	0.77662	0.00226	0.77888
	H	35	0.22325	0.00000	0.77423	0.00252	0.77675
	H	36	0.22294	0.00000	0.77290	0.00416	0.77706
	C	37	-0.63120	1.99921	4.62335	0.00865	6.63120
	H	38	0.22566	0.00000	0.77173	0.00262	0.77434
	H	39	0.21868	0.00000	0.77898	0.00234	0.78132
	H	40	0.22247	0.00000	0.77501	0.00252	0.77753
	C	41	-0.63286	1.99921	4.62452	0.00913	6.63286
	H	42	0.22320	0.00000	0.77429	0.00252	0.77680
	H	43	0.22112	0.00000	0.77661	0.00226	0.77888
	H	44	0.22297	0.00000	0.77288	0.00415	0.77703
	C	45	0.31661	1.99894	3.65906	0.02539	5.68339
	C	46	-0.40508	1.99885	4.38954	0.01670	6.40508

H	47	0.21777	0.00000	0.77976	0.00247	0.78223
C	48	0.31638	1.99894	3.65928	0.02540	5.68362
C	49	-0.66122	1.99919	4.65484	0.00720	6.66122
H	50	0.23598	0.00000	0.76163	0.00239	0.76402
H	51	0.22592	0.00000	0.77207	0.00201	0.77408
H	52	0.23610	0.00000	0.76150	0.00239	0.76390
C	53	-0.66118	1.99919	4.65479	0.00720	6.66118
H	54	0.23611	0.00000	0.76150	0.00239	0.76389
H	55	0.22595	0.00000	0.77204	0.00201	0.77405
H	56	0.23595	0.00000	0.76165	0.00239	0.76405
H	57	0.21899	0.00000	0.77908	0.00192	0.78101
H	58	0.21885	0.00000	0.77925	0.00190	0.78115
H	59	0.21869	0.00000	0.77943	0.00188	0.78131

10. Verbindungsverzeichnis

1	$\text{Li}[\text{'BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]$
2	$\text{Li}[\text{'BuC}(\text{NCy})_2]$
3	$[\{\text{'BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnCl}]_2$
4	$[\{\text{'BuC}(\text{NCy})_2\}\text{ZnCl}]_2$
5	$[\{\text{'BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}\text{ZnBr}]_2$
6	$[\{\text{'BuC}(\text{NCy})_2\}\text{ZnBr}]_2$
7	$\{\text{'BuC}(\text{NCy})_2\}\text{ZnBr}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$
8	$[\text{'BuC}(\text{N}^i\text{Pr})_2]_2\text{Zn}$
9	$[\text{'BuC}(\text{NCy})_2]_2\text{Zn}$
10	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnMe}$
11	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnCl}$
12	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnI}$
13	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{Zn}$
14	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnOMe}$
15	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnOEt}$
16	$(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnO}^i\text{Pr}$
17a, 17b	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnH}$
18	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnCHO}_2$
19	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnCH}(\text{'PrN})_2$
20	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnOCHN}(\text{'Bu})$
21	$\{[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}]_2\text{CH}\}\text{ZnSb}(\text{SiMe}_3)_2(\text{'BuPy})$

11. Publikationen

Aus der vorliegenden Arbeit wurden folgende Ergebnisse in Fachzeitschriften publiziert:

1. „*Syntheses and X-Ray Structures of Zinc Amidinate Complexes*“,
T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 507.
2. „*Synthesis and Characterization of β -Diketiminato Zinc Complexes*“,
S. Schulz, T. Eisenmann, U. Westphal, S. Schmidt, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 216.
3. „*Synthesis and Characterization of β -Diketiminato Zinc Complexes*“,
S. Schulz, T. Eisenmann, D. Bläser, R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 995.
4. „*Solid-state and Solution Studies on a β -Diketiminato Zinc Hydride Complexes*“,
S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1397.
5. „*The Reactions of a β -Diketiminato Zinc Hydride Complex with Heterocumulenes*“,
S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 7226.

12. Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Tamara Eisenmann

Staatsangehörigkeit deutsch

Studium

SS 2001-WS 2006 Studium der Chemie, Universität Paderborn

Diplomarbeit, Technische Chemie der Universität Paderborn
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bremser

Thema „Oberflächenadaptierte Polymere“

Diplom (Gesamtnote: sehr gut)

Dissertation

SS 2007 Dissertation, Anorganische Chemie der Universität
Paderborn, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Schulz

WS 2007 - WS 2010 Fortsetzung der Dissertation an der Universität
Duisburg-Essen
Thema: „Synthese neuartiger Zinkverbindungen unter
Verwendung N, N'-chelatisierender Liganden“

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig ausgeführt und verfasst wurde. Andere als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet.

Tamara Eisenmann

Unterschrift

Datum